

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2001-151834

(P2001-151834A)

(43) 公開日 平成13年6月5日(2001.6.5)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テーマコード*(参考)
C 0 8 F 297/02		C 0 8 F 297/02	4 F 0 7 4
299/00		299/00	4 G 0 3 2
C 0 8 G 81/02		C 0 8 G 81/02	4 G 0 4 6
83/00		83/00	4 J 0 2 6
C 0 8 J 9/26	C E R	C 0 8 J 9/26	C E R 4 J 0 2 7
審査請求 未請求 請求項の数24 O L (全 62 頁) 最終頁に続く			

(21) 出願番号 特願2000-169263(P2000-169263)

(22) 出願日 平成12年6月6日(2000.6.6)

(31) 優先権主張番号 特願平11-159479

(32) 優先日 平成11年6月7日(1999.6.7)

(33) 優先権主張国 日本 (J P)

(31) 優先権主張番号 特願平11-262326

(32) 優先日 平成11年9月16日(1999.9.16)

(33) 優先権主張国 日本 (J P)

(71) 出願人 000003078

株式会社東芝

神奈川県川崎市幸区堀川町72番地

(72) 発明者 平岡 俊郎

神奈川県川崎市幸区小向東芝町1番地 株式会社東芝研究開発センター内

(72) 発明者 浅川 鋼児

神奈川県川崎市幸区小向東芝町1番地 株式会社東芝研究開発センター内

(74) 代理人 100058479

弁理士 鈴江 武彦 (外6名)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 パターン形成材料、多孔質構造体の製造方法、パターン形成方法、電気化学セル、中空系フィルター、多孔質カーボン構造体の製造方法、キャパシタの製造方法、および燃料電池の触媒層の製

(57) 【要約】

【課題】 かなりの規則性をもったナノメーターオーダーのパターンを形成できる材料および方法を提供する。

【解決手段】 ブロックコポリマーまたはグラフトコポリマーを含有し、ミクロ相分離構造を形成するパターン形成材料であって、前記ブロックコポリマーまたはグラフトコポリマーを構成する複数のポリマー鎖のうち少なくとも2種のポリマー鎖について、各ポリマー鎖を構成するモノマー単位のN/(Nc-No)の値の比が1.4以上である(ここで、Nはモノマー単位の総原子数、Ncはモノマー単位の炭素原子数、Noはモノマー単位の酸素原子数)パターン形成材料。

【特許請求の範囲】

【請求項1】それぞれのモノマー単位の $N/(N_c - N_o)$ の値（ここで、 N はモノマー単位の総原子数、 N_c はモノマー単位の炭素原子数、 N_o はモノマー単位の酸素原子数）の比が1.4以上である2つのポリマー鎖を有するブロックコポリマーまたはグラフトコポリマーを含有することを特徴とするパターン形成材料。

【請求項2】ポリシラン鎖と炭素系有機ポリマー鎖とを有するブロックコポリマーまたはグラフトコポリマーを含有することを特徴とするパターン形成材料。

【請求項3】請求項1または2記載のパターン形成材料からなる成形体を形成する工程と、前記成形体中にマイクロ相分離構造を形成する工程と、前記成形体をドライエッチングしてマイクロ相分離構造から1つのポリマー相を選択的に除去して多孔質構造体を形成する工程とを具備したことを特徴とする多孔質構造体の製造方法。

【請求項4】基板上に、請求項1または2記載のパターン形成材料からなる膜を形成する工程と、前記膜中にマイクロ相分離構造を形成する工程と、ドライエッチングにより、前記膜中に形成されたマイクロ相分離構造から1つのポリマー相を選択的に除去する工程と、残存した他のポリマー相をマスクとして前記基板をエッチングして前記基板にマイクロ相分離構造のパターンを転写する工程とを具備したことを特徴とするパターン形成方法。

【請求項5】基板上にパターン転写膜を形成する工程と、前記パターン転写膜上に、ドライエッチング速度比が1.3以上である2つのポリマー鎖を有するブロックコポリマーまたはグラフトコポリマーを含有するパターン形成材料からなる膜を形成する工程と、前記膜中にマイクロ相分離構造を形成する工程と、ドライエッチングにより、前記膜中に形成されたマイクロ相分離構造から1つのポリマー相を選択的に除去する工程と、残存した他のポリマー相をマスクとして前記パターン転写膜をエッチングして前記パターン転写膜にマイクロ相分離構造のパターンを転写する工程と、マイクロ相分離構造のパターンが転写されたパターン転写膜をマスクとして前記基板をエッチングして前記基板にマイクロ相分離構造のパターンを転写する工程とを具備したことを特徴とするパターン形成方法。

【請求項6】主鎖がエネルギー線の照射により切断されるポリマー鎖とエネルギー線に対して難分解性のポリマー鎖とを有するブロックコポリマーまたはグラフトコポリマーを含有することを特徴とするパターン形成材料。

【請求項7】請求項6記載のパターン形成材料からなる成形体を形成する工程と、前記成形体中にマイクロ相分離構造を形成する工程と、前記成形体にエネルギー線を照射して、マイクロ相分離構造中の1つのポリマー相の主鎖を切断する工程と、エッチングにより、主鎖が切断されたポリマー相を選択的に除去して、残存した他のポリマ

ー相からなる多孔質構造体を形成する工程とを具備したことを特徴とする多孔質構造体の製造方法。

【請求項8】基板上に請求項6記載のパターン形成材料からなる膜を形成する工程と、前記膜中にマイクロ相分離構造を形成する工程と、前記膜にエネルギー線を照射して、マイクロ相分離構造中の1つのポリマー相の主鎖を切断する工程と、エッチングにより、マイクロ相分離構造から主鎖が切断されたポリマー相を選択的に除去する工程と、残存した他のポリマー相をマスクとして前記基板をエッチングすることにより、前記基板にマイクロ相分離構造のパターンを転写する工程とを具備したことを特徴とするパターン形成方法。

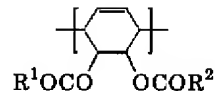
【請求項9】基板上にパターン転写膜を形成する工程と、前記パターン転写膜上に、請求項6記載のパターン形成材料からなる膜を形成する工程と、前記膜中にマイクロ相分離構造を形成する工程と、前記膜にエネルギー線を照射して、マイクロ相分離構造中の1つのポリマー相の主鎖を切断する工程と、エッチングにより、マイクロ相分離構造から主鎖が切断されたポリマー相を選択的に除去する工程と、残存した他のポリマー相をマスクとして前記パターン転写膜をエッチングして前記パターン転写膜にマイクロ相分離構造のパターンを転写する工程と、マイクロ相分離構造のパターンが転写されたパターン転写膜をマスクとして前記基板をエッチングして前記基板にマイクロ相分離構造のパターンを転写する工程とを具備したことを特徴とするパターン形成方法。

【請求項10】1対の電極と、これらの電極間に設けられ、電解質が含浸されたセパレーターとを有し、前記セパレーターが、マイクロ相分離構造を有するブロックコポリマーまたはグラフトコポリマーから1つのポリマー相を選択的に除去することにより形成された多孔質構造体からなることを特徴とする電気化学セル。

【請求項11】マイクロ相分離構造を示すブロックコポリマーまたはグラフトコポリマーから1つのポリマー相を選択的に除去することにより形成された多孔質構造体からなることを特徴とする中空糸フィルター。

【請求項12】下記化学式

【化1】



（ここで、 R^1 、 R^2 はそれぞれ独立に炭素数1～20の置換または非置換のアルキル基、アリール基、アラルキル基またはアルコキシ基を示す。）で表される繰返し単位を含むポリマー鎖と、熱分解性ポリマー鎖とを有する前記ブロックコポリマーまたはグラフトコポリマーを含有することを特徴とするパターン形成材料。

【請求項13】基板上に、少なくとも1つの熱分解性ポリマー鎖を有するブロックコポリマーまたはグラフトコ

ポリマーを含有するパターン形成材料からなる膜を形成する工程と、前記膜中にマイクロ相分離構造を形成する工程と、熱分解温度以上に加熱することにより、前記マイクロ相分離構造から熱分解性ポリマー相を除去する工程と、残存した他のポリマー相をマスクとして前記基板をエッチングして前記基板にマイクロ相分離構造のパターンを転写する工程とを具備したことを特徴とするパターン形成方法。

【請求項14】基板上にパターン転写膜を形成する工程と、前記パターン転写膜上に、少なくとも1つの熱分解性ポリマー鎖を有するブロックコポリマーまたはグラフトコポリマーを含有するパターン形成材料からなる膜を形成する工程と、前記膜中にマイクロ相分離構造を形成する工程と、熱分解温度以上に加熱することにより、前記マイクロ相分離構造から熱分解性ポリマー相を除去する工程と、残存した他のポリマー相をマスクとして前記パターン転写膜にマイクロ相分離構造のパターンを転写する工程と、マイクロ相分離構造のパターンが転写されたパターン転写膜をマスクとして前記基板をエッチングして前記基板にマイクロ相分離構造のパターンを転写する工程とを具備したことを特徴とするパターン形成方法。

【請求項15】少なくとも1つの熱分解性ポリマー鎖を有するブロックコポリマーまたはグラフトコポリマーを含有するパターン形成材料からなる成形体を形成する工程と、前記成形体中にマイクロ相分離構造を形成する工程と、熱分解温度以上に加熱することによって、前記マイクロ相分離構造から熱分解性ポリマー相を除去し、残存した他のポリマー相からなる多孔質構造体を形成する工程と、前記多孔質構造体の空孔に無機物質を充填する工程とを具備したことを特徴とするパターン形成方法。

【請求項16】1対の電極と、これらの電極間に設けられた電解質層とを有し、前記電極の少なくとも一部が、マイクロ相分離構造を有するブロックコポリマーまたはグラフトコポリマーから1つのポリマー相を選択的に除去することにより形成された多孔質構造体からなることを特徴とする電気化学セル。

【請求項17】1対の電極と、これらの電極間に設けられた電解質層とを有し、前記電極の少なくとも一部が、三次元網目構造を示し、前記三次元網目構造を構成するマイクロドメインの断面の回転半径の $2\sqrt{3}$ 倍と4倍のいずれにも相関距離を持つ連続空孔を含む多孔質構造体からなることを特徴とする電気化学セル。

【請求項18】平均孔径0.1～100nmのシリンダー状の空孔がハニカム状に配列された多孔質構造を有することを特徴とする多孔質カーボン構造体。

【請求項19】熱硬化性樹脂の前駆体、界面活性剤、水および油を混合し、熱硬化性樹脂の前駆体を含むコロイド粒子が分散したマイクロエマルジョンを調製する工程

と、前記コロイド粒子中に偏在する熱硬化性樹脂の前駆体を硬化させる工程と、前記コロイド粒子から界面活性剤、水および油を除去し、熱硬化性樹脂硬化物の多孔質構造体を得る工程と、前記多孔質構造体を焼成してカーボン化する工程とを具備したことを特徴とする多孔質カーボン構造体の製造方法。

【請求項20】金属微粒子を包み込んだポリマーと、ブロックコポリマーまたはグラフトコポリマーとの混合物を、基板上に塗布して膜を形成する工程と、前記膜中にマイクロ相分離構造を形成し、ポリマーで被覆された金属微粒子をブロックコポリマーまたはグラフトコポリマーの1つのポリマー相の中心部またはポリマー相間の界面に偏析させる工程と、エッチングにより、前記膜から金属微粒子が偏析したポリマー相を選択的または全的に除去して金属微粒子を残留させる工程とを具備したことを特徴とするパターン形成方法。

【請求項21】請求項20記載の方法により基板上に金属微粒子を残留させ、前記金属微粒子上に磁性体を堆積することを特徴とする磁気記録媒体の製造方法。

【請求項22】請求項20記載の方法により基板上に金属微粒子を残留させ、前記金属微粒子上に導体または半導体を堆積することによりエミッターを形成することを特徴とするフィールド・エミッション・ディスプレイの製造方法。

【請求項23】金属微粒子を包み込んだポリマーと、ブロックコポリマーまたはグラフトコポリマーとの混合物からなる膜を形成する工程と、前記膜をマイクロ相分離させてラメラ構造を形成し、ポリマーで被覆された金属微粒子をラメラ構造の各ポリマー層の中心部に偏析させる工程と、前記金属微粒子を凝集させ、ラメラ構造の各ポリマー層の中心部に金属層を形成する工程とを有することを特徴とするキャパシタの製造方法。

【請求項24】金属微粒子を包み込んだブロックコポリマーまたはグラフトコポリマーと、ブロックコポリマーまたはグラフトコポリマーとの混合物からなる膜を形成する工程と、前記膜中にマイクロ相分離構造を形成し、ポリマーで被覆された金属微粒子をマイクロ相分離構造を形成するポリマー相間の界面に偏析させる工程と、前記マイクロ相分離構造の1つのポリマー相を選択的に除去し、残存した他のポリマー相の表面に金属微粒子を残留させる工程とを具備したことを特徴とする燃料電池の触媒層の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明はリソグラフィー工程を経ずに基板上にナノメートルオーダーのパターンを自己組織的に形成させ、これをマスクにして基板に規則性の高いナノパターンを形成できる材料に関する。また、本発明はバルクでナノメートルオーダーの構造を自己組織的に形成させ、これをそのまま規則性の高いナノ構造

体として用いるか、またはこれを鋳型として規則性の高い他のナノ構造体を形成できる材料に関する。本発明の材料は、10ギガビット/平方インチ以上の記録密度を持つハードディスク用磁気記録媒体、電気化学セル、太陽電池、光電変換素子、発光素子、ディスプレイ、光変調素子、有機FET素子、キャパシタ、精密フィルターなどの製造に適用される。

【0002】

【従来の技術】電子部品の性能の高度化により、微細なパターンや構造の必要性はますます高まっている。例えば、LSIや液晶ディスプレイなどの電子部品では、微細加工技術が要求される。電池やキャパシタなど、小さい体積で大きな表面積が必要なデバイスも多い。将来的には、高密度立体実装の技術も必要とされる。これらの加工にはリソグラフィー技術が使われているが、微細加工が多くなるほど製造コストは高くなっていく。

【0003】一方で、ナノメーターオーダーのパターニングが要求されるが、リソグラフィーのような精密さを必要としない分野もある。しかし、これまでは簡便なパターニング方法が知られていなかったため、このような分野でも電子線や深紫外線を用いたリソグラフィーにより微細なパターンを形成せざるを得なかった。上述したように、リソグラフィー技術では加工寸法が小さくなるほど操作が煩雑になり、膨大な投資が必要になるという問題を避けられない。

【0004】このような背景から、リソグラフィー技術に代わる簡便なパターン形成方法として、ブロックコポリマーから自己発展的に形成されるマイクロ相分離構造を利用する方法が報告されている。

【0005】例えば、P. Mansky らは、Appl. Phys. Lett., Vol.68, No.18, p.2586-2588 において、ポリスチレンとポリイソプレンとのブロックコポリマーからなる海島型のマイクロ相分離膜を基板上に形成し、ポリイソプレンをオゾン酸化によって分解して除去して多孔質膜を形成し、この多孔質膜をマスクとして基板をエッチングし、基板にマイクロ相分離構造の転写されたパターンを形成する方法を報告している。また、M. Park らは、Science, Vol.276, 1401-1406 において、ポリスチレンとポリイソプレンとのブロックコポリマーからなる海島型のマイクロ相分離膜を基板上に形成し、気相反応によりポリイソプレン相に酸化オスミウムを導入してエッチング耐性を向上させ、酸化オスミウムが選択的にドーブされたポリイソプレン相をマスクとしてパターンを形成する方法を報告している。

【0006】こうしたブロックコポリマーのマイクロ相分離構造を用いた方法は、リソグラフィー技術と比較して簡便で低コストである。しかし、オゾン酸化は煩雑である上に反応時間が比較的長く、スループットを向上させることが難しい。また、酸化オスミウムは毒性が強いいため、安全性の観点から汎用性に乏しい。

【0007】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、工程のスループットに優れ、かなりの規則性をもったナノメーターオーダーの平面パターンや三次元構造体を非常に簡便に形成できるパターン形成材料およびパターン形成方法を提供することにある。

【0008】本発明のさらに他の目的は、上記のような材料を用いて、磁気記録媒体、フィールド・エミッション・ディスプレイ、電界放射カソード、電気化学セルのセパレーターおよび電極、燃料電池用触媒電極、フィルターなどを簡便に製造できる方法を提供することにある。

【0009】

【課題を解決するための手段】本発明のパターン形成材料は、それぞれのモノマー単位の $N/(N_c - N_o)$ の値（ここで、 N はモノマー単位の総原子数、 N_c はモノマー単位の炭素原子数、 N_o はモノマー単位の酸素原子数）の比が1.4以上である2つのポリマー鎖を有するブロックコポリマーまたはグラフトコポリマーを含有する。

【0010】この条件を満たすブロックコポリマーまたはグラフトコポリマーは、典型的には芳香環含有ポリマー鎖とアクリル系ポリマー鎖とを有するものである。

【0011】本発明のパターン形成材料は、ポリシラン鎖と炭素系有機ポリマー鎖とを有するブロックコポリマーまたはグラフトコポリマーを含有する。

【0012】本発明のパターン形成方法は、上述したパターン形成材料からなる成形体を形成する工程と、前記成形体中にマイクロ相分離構造を形成する工程と、前記成形体をドライエッチングしてマイクロ相分離構造から1つのポリマー相を選択的に除去して多孔質構造体を形成する工程とを有する。

【0013】本発明のパターン形成方法は、基板上に、上述したパターン形成材料からなる膜を形成する工程と、前記膜中にマイクロ相分離構造を形成する工程と、ドライエッチングにより、前記膜中に形成されたマイクロ相分離構造から1つのポリマー相を選択的に除去する工程と、残存した他のポリマー相をマスクとして前記基板をエッチングして前記基板にマイクロ相分離構造のパターンを転写する工程とを有する。

【0014】本発明のパターン形成方法は、基板上にパターン転写膜を形成する工程と、前記パターン転写膜上に、ドライエッチング速度比が1.3以上である2つのポリマー鎖を有するブロックコポリマーまたはグラフトコポリマーを含有するパターン形成材料からなる膜を形成する工程と、前記膜中にマイクロ相分離構造を形成する工程と、ドライエッチングにより、前記膜中に形成されたマイクロ相分離構造から1つのポリマー相を選択的に除去する工程と、残存した他のポリマー相をマスクとして前記パターン転写膜

をエッチングして前記パターン転写膜にマイクロ相分離構造のパターンを転写する工程と、マイクロ相分離構造のパターンが転写されたパターン転写膜をマスクとして前記基板をエッチングして前記基板にマイクロ相分離構造のパターンを転写する工程とを有する。

【0015】パターン転写膜としては、ブロックコポリマーまたはグラフトコポリマーを構成するポリマー鎖のうちエッチング速度が遅いポリマー鎖と比較して、エッチング速度比が0.1以上であるものが用いられる。

【0016】以上の方法において、ブロックコポリマーまたはグラフトコポリマーとしては、芳香環含有ポリマー鎖とアクリル系ポリマー鎖とを有するものが好ましい。具体的には、芳香環含有ポリマー鎖が、ビニルナフタレン、スチレンおよびこれらの誘導体から選択される少なくとも1種のモノマーを重合することにより合成されたポリマー鎖であり、アクリル系ポリマー鎖が、アクリル酸、メタクリル酸、クロトン酸およびこれらの誘導体から選択される少なくとも1種のモノマーを重合することにより合成されたポリマー鎖であるものが挙げられる。

【0017】用途によっては、例えばアクリル系ポリマー鎖の分子量が10万以下であり、コポリマーの分子量分布(Mw/Mn)が1.20以下であり、芳香環含有ポリマー鎖とアクリル系ポリマー鎖は分子量の比が75:25~90:10であるものが好適である。同様に、用途によっては、例えばコポリマーの分子量が5万以上、分子量分布(Mw/Mn)が1.15以下であり、芳香環含有ポリマー鎖とアクリル系ポリマー鎖は分子量の比が75:25~90:10であるものが好適である。

【0018】本発明の他のパターン形成材料は、主鎖がエネルギー線の照射により切断されるポリマー鎖とエネルギー線に対して難分解性のポリマー鎖とを有するブロックコポリマーまたはグラフトコポリマーを含有する。

【0019】エネルギー線は、電子線、γ線、X線から選択され、典型的には電子線が用いられる。エネルギー線照射によって主鎖が切断されるポリマー鎖は、典型的にはα位がメチル基やハロゲンで置換されたアクリル鎖またはポリシラン鎖である。

【0020】本発明のパターン形成方法は、上述したパターン形成材料からなる成形体を形成する工程と、前記成形体中にマイクロ相分離構造を形成する工程と、前記成形体にエネルギー線を照射して、マイクロ相分離構造中の1つのポリマー相の主鎖を切断する工程と、現像もしくはエッチングにより、主鎖が切断されたポリマー相を選択的に除去して、残存した他のポリマー相からなる多孔質構造体を形成する工程とを有する。

【0021】本発明のパターン形成材料は、基板上に上

述したパターン形成材料からなる膜を形成する工程と、前記膜中にマイクロ相分離構造を形成する工程と、前記膜にエネルギー線を照射して、マイクロ相分離構造中の1つのポリマー相の主鎖を切断する工程と、エッチングにより、マイクロ相分離構造から主鎖が切断されたポリマー相を選択的に除去する工程と、残存した他のポリマー相をマスクとして前記基板をエッチングすることにより、前記基板にマイクロ相分離構造のパターンを転写する工程とを有する。

【0022】本発明のパターン形成方法は、基板上にパターン転写膜を形成する工程と、前記パターン転写膜上に、上述したパターン形成材料からなる膜を形成する工程と、前記膜中にマイクロ相分離構造を形成する工程と、前記膜にエネルギー線を照射して、マイクロ相分離構造中の1つのポリマー相の主鎖を切断する工程と、エッチングにより、マイクロ相分離構造から主鎖が切断されたポリマー相を選択的に除去する工程と、残存した他のポリマー相をマスクとして前記パターン転写膜をエッチングして前記パターン転写膜にマイクロ相分離構造のパターンを転写する工程と、マイクロ相分離構造のパターンが転写されたパターン転写膜をマスクとして前記基板をエッチングして前記基板にマイクロ相分離構造のパターンを転写する工程とを有する。

【0023】この方法でも、パターン転写膜としては、ブロックコポリマーまたはグラフトコポリマーを構成するポリマー鎖のうちエッチング速度が遅いポリマー鎖と比較して、エッチング速度比が0.1以上であるものが用いられる。

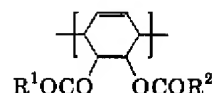
【0024】エネルギー線照射によって主鎖が切断されるポリマー鎖としては、例えばポリアルキルメタクリレート鎖が好適である。

【0025】用途によっては、エネルギー線照射によって主鎖が切断される分解性ポリマー鎖の分子量が10万以下であり、コポリマーの分子量分布(Mw/Mn)が1.20以下であり、難分解性ポリマー鎖と分解性ポリマー鎖は分子量の比が75:25~90:10であるものが好適である。同様に、用途によっては、コポリマーの分子量が5万以上、分子量分布(Mw/Mn)が1.15以下であり、難分解性ポリマー鎖と分解性ポリマー鎖は分子量の比が75:25~90:10であるものが好適である。

【0026】本発明のさらに他のパターン形成材料は、下記化学式

【0027】

【化2】



【0028】(ここで、R¹, R²はそれぞれ独立に炭素

数1〜20の置換または非置換のアルキル基、アリール基、アラルキル基またはアルコキシル基を示す。)で表される繰り返し単位を含むポリマー鎖と、熱分解性ポリマー鎖とを有するブロックコポリマーまたはグラフトコポリマーを含有する。

【0029】熱分解性ポリマー鎖は、典型的にはポリエチレンオキシド鎖およびポリプロピレンオキシド鎖である。

【0030】本発明のパターン形成方法は、基板上に、少なくとも1つの熱分解性ポリマー鎖を有するブロックコポリマーまたはグラフトコポリマーを含有するパターン形成材料からなる膜を形成する工程と、前記膜中にミクロ相分離構造を形成する工程と、熱分解温度以上に加熱することにより、前記ミクロ相分離構造から熱分解性ポリマー相を除去する工程と、残存した他のポリマー相をマスクとして前記基板をエッチングして前記基板にミクロ相分離構造のパターンを転写する工程とを有する。

【0031】本発明のパターン形成方法は、基板上にパターントランスファー膜を形成する工程と、前記パターントランスファー膜上に、少なくとも1つの熱分解性ポリマー鎖を有するブロックコポリマーまたはグラフトコポリマーを含有するパターン形成材料からなる膜を形成する工程と、前記膜中にミクロ相分離構造を形成する工程と、熱分解温度以上に加熱することにより、前記ミクロ相分離構造から熱分解性ポリマー相を除去する工程と、残存した他のポリマー相をマスクとして前記パターントランスファー膜をエッチングして前記パターントランスファー膜にミクロ相分離構造のパターンを転写する工程と、ミクロ相分離構造のパターンが転写されたパターントランスファー膜をマスクとして前記基板をエッチングして前記基板にミクロ相分離構造のパターンを転写する工程とを有する。

【0032】本発明のパターン形成方法または多孔質構造体の製造方法は、少なくとも1つの熱分解性ポリマー鎖を有するブロックコポリマーまたはグラフトコポリマーを含有するパターン形成材料からなる成形体を形成する工程と、前記成形体中にミクロ相分離構造を形成する工程と、熱分解温度以上に加熱することによって、前記ミクロ相分離構造から熱分解性ポリマー相を除去し、残存した他のポリマー相からなる多孔質構造体を形成する工程と、前記多孔質構造体の空孔に無機物質を充填する工程とを有する。

【0033】上記の方法では、パターン形成材料の成形体として基板上に薄膜を形成し、ミクロ相分離構造として海島構造またはシリンドラー構造を形成し、多孔質成形体の空孔に無機物質を充填した後に多孔質成形体を除去して基板上にドット状または剣山状の無機物質のパターンを形成することもできる。

【0034】熱分解性の差を利用するパターン形成材料を構成するブロックコポリマーまたはグラフトコポリマ

ーとしては、例えば、ポリシラン鎖、ポリシロキサン鎖、ポリアクリロニトリル誘導体鎖、ポリアミド酸鎖、ポリイミド鎖、ポリアニリン誘導体鎖からなる群より選択されるポリマー鎖と、ポリエチレンオキシド鎖、ポリプロピレンオキシド鎖、ポリアクリル酸誘導体鎖、ポリメタクリル酸誘導体鎖、ポリ α -メチルスチレン鎖からなる群より選択される他のポリマー鎖を有するものが用いられる。

【0035】本発明のパターン形成材料は、添加剤として、Cr、V、Nb、Ti、Al、Mo、Li、Lu、Rh、Pb、Pt、AuおよびRuからなる群より選択される金属元素を含有していてもよい。また、他の添加剤として、可塑剤、または酸化防止剤もしくは光劣化防止剤を含有していてもよい。

【0036】本発明の電気化学セルは、1対の電極と、これらの電極間に設けられ、電解質が含浸されたセパレーターとを有し、前記セパレーターが、ミクロ相分離構造を有するブロックコポリマーまたはグラフトコポリマーから1つのポリマー相を選択的に除去することにより形成された多孔質構造体からなる。

【0037】セパレーターを構成する多孔質構造体は、回転半径10〜500nmの単位セルが周期的に配列した回転半径50 μ m以下のドメインを有し、ドメインが凝集した構造を有することが好ましい。

【0038】本発明の電気化学セルは、1対の電極と、これらの電極間に設けられた電解質層とを有し、前記電極の少なくとも一部が、ミクロ相分離構造を有するブロックコポリマーまたはグラフトコポリマーから1つのポリマー相を選択的に除去することにより形成された多孔質構造体からなる。

【0039】上記の電気化学セルの電極は、三次元網目構造を示し、三次元網目構造を構成するマイクロドメインの断面の回転半径の $2\sqrt{3}$ 倍と4倍のいずれにも相間距離を持つ連続空孔を含む多孔質構造体からなるが好ましい。この電極は、典型的には多孔質カーボン構造体からなる。

【0040】本発明の中空糸フィルターは、ミクロ相分離構造を示すブロックコポリマーまたはグラフトコポリマーから1つのポリマー相を選択的に除去することにより形成された多孔質構造体からなる。

【0041】中空糸フィルターを構成する多孔質構造体は、回転半径10〜500nmの単位セルが周期的に配列した回転半径50 μ m以下のドメインを有し、ドメインが凝集した構造を有することが好ましい。

【0042】本発明の多孔質カーボン構造体の製造方法は、熱硬化性樹脂の前駆体、界面活性剤、水および油を混合し、熱硬化性樹脂の前駆体を含むコロイド粒子が分散したマイクロエマルジョンを調製する工程と、前記コロイド粒子中に偏在する熱硬化性樹脂の前駆体を硬化させる工程と、前記コロイド粒子から界面活性剤、水およ

び油を除去し、熱硬化性樹脂硬化物の多孔質構造体を得る工程と、前記多孔質構造体を焼成してカーボン化する工程とを有する。

【0043】本発明の他のパターン形成方法は、金属微粒子を包み込んだポリマーと、ブロックコポリマーまたはグラフトコポリマーとの混合物を、基板上に塗布して膜を形成する工程と、前記膜中にマイクロ相分離構造を形成し、ポリマーで被覆された金属微粒子をブロックコポリマーまたはグラフトコポリマーの1つのポリマー相の中心部またはポリマー相間の界面に偏析させる工程と、エッチングにより、前記膜から金属微粒子が偏析したポリマー相を選択的にまたは全面的に除去して金属微粒子を残留させる工程とを有する。

【0044】この方法は、残留した金属微粒子上に磁性体を堆積することにより磁気記録媒体に好適に適用できる。また、この方法は、残留した金属微粒子上に導体または半導体を堆積してエミッターを形成することによりフィールド・エミッション・ディスプレイの製造に好適に適用できる。

【0045】本発明のキャパシタの製造方法は、金属微粒子を包み込んだポリマーとブロックコポリマーまたはグラフトコポリマーとの混合物からなる膜を形成する工程と、前記膜をマイクロ相分離させてラメラ構造を形成し、ポリマーで被覆された金属微粒子をラメラ構造の各ポリマー層の中心部に偏析させる工程と、前記金属微粒子を凝集させ、ラメラ構造の各ポリマー層の中心部に金属層を形成する工程とを有する。

【0046】本発明の燃料電池の触媒層の製造方法は、金属微粒子を包み込んだブロックコポリマーまたはグラフトコポリマーと、ブロックコポリマーまたはグラフトコポリマーとの混合物からなる膜を形成する工程と、前記膜中にマイクロ相分離構造を形成し、ポリマーで被覆された金属微粒子をマイクロ相分離構造を形成するポリマー相間の界面に偏析させる工程と、前記マイクロ相分離構造の1つのポリマー相を選択的に除去し、残存した他のポリマー相の表面に金属微粒子を残留させる工程とを有する。

【0047】

【発明の実施の形態】以下、本発明をさらに詳細に説明する。本発明の原理は、ブロックコポリマーまたはグラフトコポリマーの膜またはバルク成形体を形成してマイクロ相分離させた後、1つのポリマー相を選択的に除去し、これによりナノメートルオーダーのパターンを有する多孔質膜または多孔質構造体を形成することにある。得られた多孔質膜は下地をエッチングしてパターンを転写するためのマスクとして用いることができる。また、多孔質構造体はそのまま各種の用途に用いることもできるし、他の多孔質構造体を形成するための鋳型として用いることもできる。本発明において、マイクロ相分離構造から1つのポリマー相を選択的に除去するには、2つの

ポリマー相の間での、ドライエッチング速度の差、エネルギー線に対する分解性の差、または熱分解性の差を利用する。いずれの方法でも、リソグラフィ技術を用いる必要がないので、スループットが高く、コストを低減することができる。

【0048】まず、ブロックコポリマーまたはグラフトコポリマーについて説明する。ブロックコポリマーとは、複数のホモポリマー鎖がブロックとして結合した直鎖コポリマーをいう。ブロックコポリマーの代表例は、繰返し単位Aを有するAポリマー鎖と繰返し単位Bを有するBポリマー鎖とが末端どうして結合した、 $-(AA \cdots AA) - (BB \cdots BB) -$ という構造を持つA-B型ジブロックコポリマーである。3種以上のポリマー鎖が結合したブロックコポリマーを用いてもよい。トリブロックコポリマーの場合、A-B-A型、B-A-B型、A-B-C型のいずれでもよい。1種または複数種のポリマー鎖が中心から放射状に延びたスター型のブロックコポリマーを用いてもよい。ブロックが4つ以上の $(A-B)_n$ 型または $(A-B-A)_n$ 型などのブロックコポリマーを用いてもよい。グラフトコポリマーは、あるポリマーの主鎖に、他のポリマー鎖が側鎖としてぶら下がった構造を有する。グラフトコポリマーでは、側鎖に数種類のポリマーをぶら下げることができる。また、A-B型、A-B-A型、B-A-B型などのブロックコポリマーにCポリマー鎖がぶら下がったようなブロックコポリマーとグラフトコポリマーの組み合わせでもよい。

【0049】ブロックコポリマーは、グラフトコポリマーと比較して、分子量分布の狭いポリマーを得やすく、組成比も制御しやすいので好ましい。なお、以下においてはブロックコポリマーについて説明することが多いが、ブロックコポリマーに関する記載はそのままグラフトコポリマーにも適用できる。

【0050】ブロックコポリマーやグラフトコポリマーは種々の重合法で合成できる。最も好ましい方法はリビング重合法である。リビングアニオン重合法またはリビングカチオン重合法では、1種のモノマーをアニオンまたはカチオンを生成する重合開始剤により重合を開始させ、他のモノマーを逐次的に添加することによりブロックコポリマーを合成することができる。モノマーとしては、例えばビニル化合物やブタジエンなどの二重結合を有するモノマー、エチレンオキシドなどの環状エーテルモノマー、または環状オリゴシロキサンモノマーなどが用いられる。リビングラジカル重合法を用いることもできる。リビング重合法では、分子量やコポリマー比を精密に制御することができ、分子量分布の狭いブロックコポリマーを合成することができる。リビング重合法を用いる際には、溶媒を金属ナトリウムなどの乾燥剤で十分乾燥し、凍結乾燥や不活性ガスなどのバブリングなどの方法により酸素の混入を防止することが好ましい。重合

反応は、不活性ガス気流下において、好ましくは2気圧以上の加圧条件下で行うことが好ましい。加圧条件は、反応容器外からの水分や酸素などの混入を効果的に防止することができ、かつ反応プロセスを比較的低コストで実施できるので好ましい。

【0051】ブロックコポリマーまたはグラフトコポリマーは、テレケリックポリマーなどのマクロマー同士の反応、またはマクロマーの分子端を重合開始点として他種のモノマーを重合させることにより合成することもできる。また、リアクティブプロセッシング法を用い、ミクロ相分離構造を形成する過程でこれらの反応を進行させ、*in situ*でブロックまたはグラフトコポリマーを合成することもできる。例えば、反応性の末端基または側鎖基が導入されたAポリマーとBモノマーとを混合し、ミクロ相分離構造を形成する過程で、加熱、光照射または触媒添加などの方法によってモノマーを重合させることにより、*in situ*でポリマーAとポリマーBからなるブロックまたはグラフトコポリマーを合成することができる。また、それぞれ相補的な結合性基を末端または側鎖に有する複数種のテレケリックポリマーを混合することによっても、*in situ*でブロックコポリマーまたはグラフトコポリマーを生成することができる。

【0052】ポリマー鎖どうしを接続する化学的な結合は、結合強度の面から共有結合が好ましく、特に炭素-炭素結合または炭素-ケイ素結合であることがより好ましい。

【0053】以上のようなブロックコポリマーやグラフトコポリマーの合成方法は一般的なラジカル重合法に比べて装置やスキルが必要なため、主に研究室レベルで用いられており、コスト面から工業的な応用はごく限られている。しかし、電子産業のように付加価値の高い製品を製造する分野では、ブロックコポリマーやグラフトコポリマーを用いても十分な費用対効果が得られると考えられる。

【0054】ブロックコポリマーやグラフトコポリマーは、ランダムコポリマーと異なり、Aポリマー鎖が凝集したA相とBポリマー鎖が凝集したB相とが空間的に分離した構造（ミクロ相分離構造）を形成し得る。一般のポリマーブレンドで得られる相分離（マクロ相分離）では2種のポリマー鎖が完全に分離できるため最終的に完全に2相に別れる。また、マクロ相分離では揺らぎの発生のスケールが1 μm 程度のため、単位セルの大きさは1 μm 以上である。これに対して、ブロックコポリマーやグラフトコポリマーで得られるミクロ相分離構造における単位セルの大きさは、分子鎖の大きさより小さくならず、数nm〜数十nmのオーダーである。また、ミクロ相分離構造は、微細な単位セルが非常に規則的に配列した形態を示す。

【0055】ミクロ相分離構造の種々の形態について説

明する。図1(A)および(B)は、ポリスチレン(P S)-ポリメチルメタクリレート(PMMA)ブロックコポリマーの原子間力顕微鏡(AFM)写真であり、平面的に見たミクロ相分離構造を示す。(A)はドット構造もしくは海島構造、(B)はミミズ構造(worm-like structure)と呼ばれる。図2(A)〜(D)は立体的に見たミクロ相分離構造の模式図である。(A)は海島構造と呼ばれ、一方の相中に他方の相が球状に分布している。(B)はシリンドラー構造と呼ばれ、一方の相中に他方の相が棒状に規則正しく並んでいる。(C)はバイコンティニユアス構造と呼ばれる。(D)はラメラ構造と呼ばれ、A相とB相とが交互に規則正しく積層されている。

【0056】ブロックコポリマーまたはグラフトコポリマーのミクロ相分離構造は以下のような方法により作製できる。例えば、ブロックコポリマーまたはグラフトコポリマーを適当な溶媒に溶解して塗布溶液を調製し、この塗布溶液を基板上に塗布し乾燥して膜を形成する。この膜をポリマーのガラス転移温度以上の温度でアニールすることによって、良好な相分離構造を形成することができる。コポリマーを熔融状態にし、ガラス転移温度以上相転移温度以下の温度でアニールしてミクロ相分離させた後、室温でミクロ相分離構造を固定してもよい。コポリマーの溶液をゆっくりとキャストさせることでミクロ相分離構造を形成することもできる。コポリマーを溶解し、ホットプレス法、射出成形法、トランスファー成形法などの方法によって、所望の形状に成形した後、アニールしてミクロ相分離構造を形成することもできる。

【0057】フローリー-ハギンス(Flory-Huggins)の理論によれば、AポリマーおよびBポリマーが相分離するには混合の自由エネルギー ΔG が正にならなければならない。AポリマーとBポリマーとが相溶しにくく、2つのポリマー鎖の斥力が強いと相分離を起こしやすい。また、ブロックコポリマーの重合度が大きいほどミクロ相分離を起こしやすいので、分子量には下限値がある。ただし、相分離構造を形成する各相のポリマーは、必ずしも相互に非相溶である必要はない。これらのポリマーの前駆体ポリマーが相互に非相溶であれば、ミクロ相分離構造を形成することができる。前駆体ポリマーを用いて相分離構造を形成した後に、加熱、光照射、触媒添加などにより反応させて目的のポリマーに変換することができる。この際、反応条件を適切に選択すれば、前駆体ポリマーによって形成された相分離構造が破壊されることはない。

【0058】AポリマーおよびBポリマーの組成比が50:50のときに最も相分離が起こりやすい。これは、最も形成しやすいミクロ相分離構造がラメラ構造であることを意味する。逆に、一方のポリマーの組成を非常に高くして、他方のポリマーからなる小さい島を含む海島構造を形成することは困難な場合がある。したがって、

10

20

30

40

50

所望のミクロ相分離構造を得るためには、ブロックコポリマーの分子量が重要な要因となる。

【0059】しかし、ブロックコポリマーの分子量を厳密に制御して重合することは非常に困難である。そこで、合成されたブロックコポリマーの分子量を測定し、所望の組成比となるように一方のホモポリマーをブレンドして組成比を調整してもよい。ホモポリマーの添加量は、ブロックコポリマー100重量部に対して、100重量部以下、好ましくは50重量部以下、より好ましくは10重量部以下に設定する。ホモポリマーの添加量が

多すぎると、ミクロ相分離構造を乱すおそれがある。

【0060】また、ブロックコポリマーを構成する2種のポリマーの溶解度に差が大きすぎると、A-BブロックコポリマーとAホモポリマーの相分離が起こりうる。この相分離を極力避けるためには、Aホモポリマーの分子量を下げるのが好ましい。これは、分子量の小さいAホモポリマーをブレンドすると、フローリー-ハギンズの式におけるエントロピー項の負の値が大きくなり、A-BブロックコポリマーとAホモポリマーとが混合しやすくなるためである。また、Aホモポリマーの分子量はブロックコポリマー中のAブロックの分子量より小さい方が熱力学的には安定である。熱力学的安定性を考えると、Aホモポリマーの分子量は、A-Bブロックコポリマーを構成するAポリマーの分子量の2/3より小さいことがより好ましい。一方、Aホモポリマーの分子量が1000を下回るとA-BブロックコポリマーのBポリマーにも溶解するおそれがあるため好ましくない。また、ガラス転移温度を考慮するとAホモポリマーの分子量は、3000以上であることがより好ましい。

【0061】本発明のパターン形成材料からなる薄膜を形成する際には、均一溶液を塗布することが好ましい。均一溶液を用いれば、製膜時の履歴が残ることを防ぐことができる。溶液中に比較的大きな粒子径のミセルなどが生成して塗布液が不均一であると、不規則な相分離構造が混入して規則的なパターン形成が困難であったり、規則的なパターンを形成するのに時間がかかるため好ましくない。

【0062】ブロックコポリマーを溶解する溶媒は、ブロックコポリマーを構成する2種のポリマーに対して良溶媒であることが望ましい。ポリマー鎖どうしの斥力は2種のポリマー鎖の溶解度パラメーターの差の2乗に比例する。そこで、2種のポリマーに対する良溶媒を用いれば、2種のポリマー鎖の溶解度パラメーターの差が小さくなり、系の自由エネルギーが小さくなって相分離に有利になる。

【0063】ブロックコポリマーの薄膜を作製する場合には、均一溶液を調製できるように、150℃以上の高沸点を有する溶媒を用いることが好ましい。ブロックコポリマーのバルク成形体を作製する場合には、沸点の低いTHFやトルエン塩化メチレンなどを用いることが好

ましい。

【0064】以下、本発明において用いられるパターン形成材料の例を説明する。まず、ドライエッチング速度の差が大きい2種以上のポリマー鎖を含むブロックコポリマーまたはグラフトコポリマーからなるパターン形成材料について説明する。本発明のパターン形成材料は、それぞれのモノマー単位の $N/(N_c - N_o)$ の値（ここで、 N はモノマー単位の総原子数、 N_c はモノマー単位の炭素原子数、 N_o はモノマー単位の酸素原子数）の比が1.4以上である2つのポリマー鎖を有するブロックコポリマーまたはグラフトコポリマーを含有する。2つのポリマー鎖について $N/(N_c - N_o)$ の値の比が1.4以上であるという要件は、ミクロ相分離構造を形成する各ポリマー鎖のエッチング選択比が大きいことを意味する。すなわち、上記の要件を満たすパターン形成材料をミクロ相分離させた後にドライエッチングすると、1つのポリマー相が選択的にエッチングされ、他のポリマー相が残る。

【0065】以下、 $N/(N_c - N_o)$ というパラメーターについて、より詳細に説明する。 N はポリマーのセグメント（モノマー単位に相当）当たりの原子の総数、 N_c は炭素原子数、 N_o は酸素原子数である。このパラメーターは、ポリマーのドライエッチング耐性を示す指標であり、この値が大きいほどドライエッチングによるエッチング速度が大きくなる（ドライエッチング耐性が低下する）。つまり、エッチング速度 V_{etch} と上記パラメーターとの間には、

$$V_{etch} \propto N/(N_c - N_o)$$

という関係がある。この傾向は、 Ar 、 O_2 、 CF_4 、 H_2 などの各種エッチングガスの種類にほとんど依存しない(J. Electrochem. Soc., 130, 143(1983))。エッチングガスとしては、上記の文献に記載されている Ar 、 O_2 、 CF_4 、 H_2 のほかにも、 C_2F_6 、 CHF_3 、 CH_2F_2 、 CF_3Br 、 N_2 、 NF_3 、 Cl_2 、 CCl_4 、 HBr 、 SF_6 などを用いることができる。なお、このパラメーターと、シリコン、ガラス、金属などの無機物のエッチングとは無関係である。

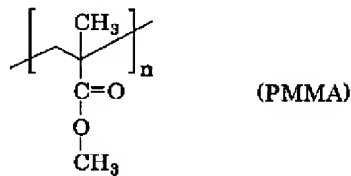
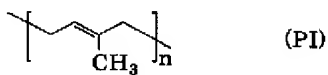
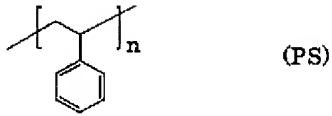
【0066】下記化学式を参照して具体的なパラメーター値を計算する。ポリスチレン(PS)のモノマー単位は C_8H_8 であるから $16/(8-0)=2$ である。ポリイソブレン(PI)のモノマー単位は C_5H_8 であるから $13/(5-0)=2.6$ である。ポリメタクリル酸メチル(PMMA)のモノマー単位は $C_5O_2H_8$ であるから $15/(5-2)=5$ である。したがって、PS-PMMAのブロックコポリマーでは、PSのエッチング耐性が高く、PMMAのみがエッチングされやすいことが予想できる。例えば、 CF_4 を30sccmの流量で流し、圧力を0.01torrに設定し、進行波150W、反射波30W、の条件でリアクティブイオンエッチング(RIE)を行うと、PMMAはPSに対して4±

17

0.3倍程度のエッチング速度を示すことが確認されている。

【0067】

【化3】



【0068】図3に、各種ポリマーの $N/(N_c - N_o)$ 値とドライエッチング速度との関係を示す。図3で使用している略号はそれぞれ以下のポリマーを示す。SEL-N=(Somer工業社、商品名)、PMMA=ポリメタクリル酸メチル、COP=グリシジルメタクリレートエチルアクリレートコポリマー、CP-3=メタクリレート- α -ブチルメタクリレートコポリマー、PB=ポリベンジルメタクリレート、FBM=ポリヘキサフルオロブチルメタクリレート、FPM=ポリフルオロプロピルメタクリレート、PMIPK=ポリメチルイソプロペニルケトン、PS=ポリスチレン、CMS=クロロメチル化ポリスチレン、P α MS=ポリ α -メチルスチレン、PVN=ポリビニルナフタレン、PVB=ポリビニルビフェニル、CPB=環化ポリブタジエンである。この図に示されるように、 $V_{etch} \propto N/(N_c - N_o)$ という関係が成り立つことがわかる。

【0069】一般に芳香環を含み二重結合が多いポリマーは相対的に炭素の比率が高くなるため、上記のパラメーターの値が小さくなる。上記のパラメーターからわかるように、ポリマー中の炭素が多い(上記パラメーター値が小さい)ほどドライエッチング耐性は向上し、酸素が多い(上記パラメーター値が大きい)ほどドライエッチング耐性は低下する。このことは、定性的には以下のように説明できる。炭素はラジカルに対する反応性が小さく、化学的に安定である。したがって、炭素が多いポリマーは各種ラジカルと反応しにくく、エッチング耐性が向上する。これに対し、酸素はラジカルに対する反応性が高いため、ポリマー中の酸素が多いとエッチング速度が速くエッチング耐性が低い。さらにポリマー中に酸素が含まれると酸素ラジカルが発生しやすい。このため、例えば CF_4 などのフッ素系のエッチングガスを用いると、酸素ラジカル作用によりFラジカルが増殖

18

し、エッチングに関与するラジカルが増加するためエッチング速度が増加する。アクリル系ポリマーは酸素含有率が高く、二重結合が少ないため、上記パラメーターの値が大きくなり、エッチングされやすくなる。

【0070】したがって、ドライエッチング速度の差が大きい典型的なブロックコポリマーは、芳香環含有ポリマー鎖とアクリル系ポリマー鎖とを含有するものである。芳香環含有ポリマー鎖の例には、ビニルナフタレン、スチレンおよびこれらの誘導体から選択される少なくとも1種のモノマーを重合することにより合成されたポリマー鎖が含まれる。アクリル系ポリマー鎖の例には、アクリル酸、メタクリル酸、クロトン酸およびこれらの誘導体から選択される少なくとも1種のモノマーを重合することにより合成されたポリマー鎖が含まれる。

【0071】上述したように、パターン形成材料を構成するAポリマー鎖およびBポリマー鎖の $N/(N_c - N_o)$ パラメーターの比が1.4以上であれば、エッチングにより明確なパターンが形成される。この比が1.5以上、さらに2以上であれば、2種のポリマー鎖でエッチング速度に大きな差が生じるため、加工時の安定性が向上する。また、実際にドライエッチングする際に、2種のポリマー鎖のエッチング選択比は1.3以上、さらに2以上、さらに3以上であることが好ましい。パターン形成材料を構成するAポリマー鎖およびBポリマー鎖の $N/(N_c - N_o)$ パラメーターの比が1.4以上であれば、特に金属元素をドーピングしたり、金属元素が導入されたポリマー鎖を用いることなく、良好なパターンを形成することができる。金属元素を用いずともパターンニング可能なので、金属不純物が問題となる各種電子デバイスの作製に非常に有用である。

【0072】エッチングガスとして例えば O_2 などを用いた場合にエッチング選択比を向上させるためには、エッチング耐性の高いポリマー鎖として含ケイ素ポリマー鎖を用い、エッチング耐性の低いポリマー鎖としてハロゲン含有ポリマー鎖を用いることが特に好ましい。含ケイ素ポリマー鎖としては、ポリ(p-トリメチルシリルスチレン)などの含ケイ素芳香族ポリマー鎖が好ましい。ハロゲン含有ポリマー鎖としては、ポリ(クロロエチルメタクリレート)などのハロゲン含有アクリル系ポリマー鎖が好ましい。

【0073】ドライエッチング速度の差が大きい2種以上のポリマー鎖を含むブロックコポリマーまたはグラフトコポリマーからなる他のパターン形成材料について説明する。本発明のパターン形成材料は、ポリシラン鎖と炭素系有機ポリマー鎖とを有するブロックコポリマーまたはグラフトコポリマーを含有する。

【0074】ポリシラン鎖を有するブロックコポリマーは、例えば S. Demoustier-Champagne ら (Journal of Polymer Science: Part A: Polymer Chemistry, Vol.31, 2009-2014(1993)) が開示しているポリスチレン系マ

クロマーとジクロロシランとの共重合法や、櫻井ら（例えば1999年日本化学会第76春季年会 講演予稿集I 講演番号4B513）が開示しているマスクレジレンを用いたポリシランとメタクリル酸エステル類などとのリビング重合法などによって合成することができる。ポリシランはケイ素系ポリマーであり、一般的な炭素系ポリマーよりもドライエッチングされやすい。

【0075】本発明のパターン形成材料に用いられるポリシラン鎖は、少なくとも一部に下記化学式に示されるいずれかの繰返し単位を含有していればよい。

【0076】

【化4】



【0077】ここで、 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 は、それぞれ炭素数1-20の置換または無置換のアルキル基、アリール基またはアラルキル基を示す。

【0078】ポリシランは、ホモポリマーでもランダムコポリマーでもよく、2種以上のポリシランが酸素原子、窒素原子、脂肪族基、芳香族基を介して互いに結合した構造を有するブロックコポリマーでもよい。ポリシランの例には、ポリ（メチルフェニルシラン）、ポリ（ジフェニルシラン）、ポリ（メチルクロロメチルフェニルシラン）、ポリ（ジヘキシルシラン）、ポリ（プロピルメチルシラン）、ポリ（ジブチルシラン）、ポリ（メチルシラン）、ポリ（フェニルシラン）、ならびにこれらのランダムおよびブロックコポリマーが含まれる。炭素系ポリマーの例には、上述した芳香環含有ポリマーが含まれる。

【0079】次に、ブロックコポリマーまたはグラフトコポリマーを構成する2種以上のポリマー鎖のエネルギー線による分解性の差を利用するパターン形成材料について説明する。本発明のパターン形成材料は、主鎖がエネルギー線の照射により切断されるポリマー鎖とエネルギー線に対して難分解性のポリマー鎖とを有するブロックコポリマーまたはグラフトコポリマーを含有する。エネルギー線を照射することによって主鎖が切断されたポリマー鎖は、溶媒洗浄などのウェットエッチングまたは加熱処理による揮発により除去することができる。このため、ドライエッチング工程を経ずにマイクロ相分離構造を保持した微細パターンや構造を形成できる。電子材料によっては、ドライエッチングプロセスが使えないものや、使えてもコストの面からウェットエッチングの方が好ましいことがある。したがって、ドライエッチング工程を用いないことは大きな利点になる。

【0080】ブロックコポリマーは2つ以上のポリマーが化学結合で結合しているため、一方のポリマー鎖が現像液に対して高い溶解性を示す場合でも一般的には現像

が困難である。しかし、例えばポリスチレン（PS）とポリメタクリル酸メチル（PMMA）とのブロックコポリマーに電子線を照射すると、PMMAの主鎖が切断され、PMMA相のみが現像液に溶解するようになる。現像液は分解したポリマー鎖を選択的に溶出して除去できるものであれば、特に限定されず、水系溶媒でも有機溶媒でもよい。PMMAの場合は、メチルイソブチルケトン（MIBK）、乳酸エチル、アセトンなどが用いられる。ポリマーの溶解性を調整するために、現像液にイソプロピルアルコール（IPA）などの他の溶媒を混合してもよいし、界面活性剤などを添加してもよい。現像の際に超音波処理などを併用してもよい。また、分解後のポリマー鎖は低分子量化しており、加熱により揮発するので、容易に除去することもできる。

【0081】ブロックコポリマーまたはグラフトコポリマーを構成するポリマーの少なくとも1種は、電子線、X線、 γ 線、重粒子線などのエネルギー線の照射によりポリマー鎖の主鎖が分解する。電子線、X線、 γ 線はポリマー成形体内部まで透過する上、照射設備が比較的低コストなためプロセスコストを低減できるため好ましい。特に電子線、X線が好ましく、さらに照射によるポリマー鎖の分解効率が高い電子線が最も好ましい。電子線源としては例えば、コッククロフトワルトン型、バンデグラフ型、共振変圧器型、絶縁コア変圧器型、または、直線型、ダイナミトロン型、高周波型などの各種電子線加速器を用いることができる。

【0082】エネルギー線によって分解するポリマー鎖としては、ポリプロピレン、ポリイソブチレン、ポリ α -メチルスチレン、ポリメタクリル酸、ポリメチルメタクリレート、ポリメタクリルアミド、ポリメチルイソプロピルケトン等、 α 位にメチル基が結合しているものが挙げられる。また、 α 位がハロゲンで置換されたポリマー鎖はさらに主鎖分解性が高い。また、ポリトリフルオロメチルメタクリレート、ポリトリフルオロエチルメタクリレート、ポリトリフルオロエチル α -アクリレート、ポリトリクロロエチル α -アクリレートなど、メタクリレートのエステルがフッ化炭素またはハロゲン化炭素で置換されたポリマーは、エネルギー線に対する感度がさらに高いため望ましい。エネルギー線がX線である場合、ポリマー中に金属元素が含まれていると分解効率が向上するため好ましい。

【0083】ブロックコポリマーまたはグラフトコポリマーを構成する他の少なくとも1種のポリマー鎖の主鎖は、エネルギー線に対して難分解性である。エネルギー線の照射により架橋するポリマーはさらに望ましい。エネルギー線に対して難分解性のポリマー鎖としては、ポリエチレン、ポリスチレン、ポリアクリル酸、ポリメチルアクリレート、ポリアクリルアミド、ポリメチルビニルケトンなどポリマー鎖の α 位が水素であるものが望ま

10

20

30

40

50

しい。またエネルギー線によって架橋する1, 2-ポリブタジエンなどの二重結合を有するポリマー鎖でもよい。さらにはポリノルボルネン、ポリシクロヘキサンなどの誘導体でもよい。

【0084】エネルギー線の中でも特に電子線は、薄膜のみならずバルク成形体を露光する場合にも非常に有効である。電子線は有機物に対する透過性がよいので、例えば2相の内の1相が電子線によって主鎖が分解するメタクリレート系ポリマーである場合、バルク内部のポリマーも分解する。したがって、ブロックコポリマーやグラフトコポリマーで3次元相分離構造を形成した後、電子線を照射して現像すると、3次元構造を保持したままナノメーターオーダーの規則正しい空孔を容易に形成することができる。このような規則正しい空孔が形成された構造体は、比表面積が非常に大きいので、ポリマーバッテリーまたはキャパシタのセパレーター、および中空糸などに利用できる。

【0085】ポリスチレン(PS)とポリメチルメタクリレート(PMMA)のブレンドポリマーに紫外線を照射すると、PMMAの側鎖メチル基が脱離してカルボン酸になり極性が変化するため、片方の相のみを極性の違いにより除去することは可能である。しかし、光源としてArFエキシマレーザー(193nm)を用いて1J/cm²の露光量で露光した場合でも、約1%の側鎖メチル基が脱離するにすぎない。エネルギーの低いKrFエキシマレーザー(248nm)では約3.4J/cm²の露光量で露光する必要がある。さらに、水銀の輝線であるi線(365nm)またはg線(436nm)では、側鎖メチル基はほとんど脱離することはない。一般の半導体レジストにおいては、ArFまたはKrFエキシマレーザーを用いた場合に露光量を10mJ/cm²程度にすれば十分である。このことを考慮すると、上記の紫外線の露光量は非常に大きく、装置に著しく負担をかける。

【0086】2種以上のポリマー鎖が化学的に結合しているコポリマーのうち一方のポリマー相のみを除去するにはその主鎖を切断することが好ましい。しかし、上記のように紫外線でポリマー主鎖を分解するには大きなエネルギーが必要であり、難分解性のポリマー鎖にもダメージを与えやすい。このため、紫外線を照射してコポリマーの一方の相のみを除去することは非常に困難である。また、紫外線はポリマーに対する透過性が悪いので、バルク成形体を多孔質化する目的には不适当である。特に芳香環などの紫外線を吸収する構造を含むブロックコポリマーは透過性が悪い。さらに、紫外線によって高感度に分解するポリマー鎖は一般にリビング重合などが難しく、分子量分布や分子量の制御が困難である。

【0087】これに対して、上述したように電子線、X線またはγ線は成形体への透過性が高く、分解反応の選択性が高く、かつ分解効率が高く、低コストであるため

非常に優れている。特に簡便にかつ低コストで照射可能な電子線が最も好ましい。

【0088】電子線の照射量は特に制限されないが、100Gy~10MGy、さらに1kGy~1MGy、特に10kGy~200kGyに設定することが好ましい。照射量が少ないと分解性ポリマー鎖が十分に分解しない。照射量が多すぎると分解性ポリマー鎖の分解生成物が三次元架橋して硬化するおそれがあるうえに、難分解性のポリマー鎖も分解するおそれがある。

【0089】電子線の加速電圧はポリマー成形体の厚さによって異なるが、10nm~数十μm程度のフィルムでは20kV~2MV程度、100μm以上のフィルムやバルク成形体では500kV~10MV程度が好ましい。ポリマー成形体中に金属成形体などが含まれており、電子線が遮蔽される場合には、さらに加速電圧を高くしてもよい。加速電圧の異なる複数の電子線を照射してもよい。また電子線の照射中に加速電圧を変化させてもよい。

【0090】次に、熱分解性ポリマー鎖を含むブロックコポリマーまたはグラフトコポリマーからなるパターン形成材料について説明する。このようなブロックコポリマーまたはグラフトコポリマーとしては、熱分解性ポリマー鎖と耐熱性ポリマー鎖とから合成されたものを用いることが好ましい。熱分解性ポリマー鎖と耐熱性ポリマー鎖との熱分解温度の差は、10℃以上、好ましくは50℃以上、さらに好ましくは100℃以上である。ここで、熱分解温度とは、1気圧、不活性ガス気流下で30分間加熱したときに重量が半減する温度を表す。

【0091】熱分解性ポリマー鎖は、加熱によって主鎖が切断されるものが好ましい。一方、耐熱性ポリマー鎖は、ガラス転移温度が熱分解性ポリマーの熱分解温度以上であるか、熱分解性ポリマー鎖の熱分解温度以下で架橋反応または分子内環化反応を起こして三次元架橋構造またはラダー構造などの耐熱性構造に転化するポリマーからなることが好ましい。

【0092】熱分解性ポリマー鎖の例には、ポリエチレンオキシド、ポリプロピレンオキシドなどのポリエーテル、ポリα-メチルスチレン、ポリアクリル酸エステル、ポリメタクリル酸エステルなどのアクリル樹脂、およびポリフタルアルデヒドなどが含まれる。ポリエチレンオキシド、ポリプロピレンオキシド、α-メチルスチレン、アクリル樹脂などは、リビング重合によって分子量分布の狭いポリマー鎖が得られるため特に好ましい。

【0093】耐熱性ポリマー鎖のうち炭素系ポリマー鎖の例には、ポリアクリロニトリル、α-ハロゲン化アクリロニトリルなどのポリアクリロニトリル誘導体、ポリアミド酸、ポリイミド、ポリアニリン誘導体、ポリパラフェニレン誘導体、ポリシクロヘキサジエン誘導体、ポリブタジエン、ポリイソプレンなどが含まれる。これらのポリマー鎖はマイクロ相分離した後、空気中で加熱して

不融化する事が好ましい。ポリ塩化ビニリデンも適切な方法により不融化できるので、耐熱性ポリマー鎖として用いることができる。不融化を促進するためにラジカル発生剤や架橋剤などを添加してもよい。

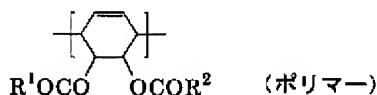
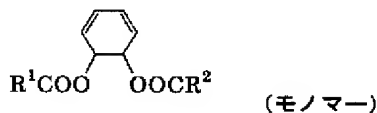
【0094】これらの耐熱性ポリマー鎖のうちでは、アニオン重合、ラジカル重合などによって比較的分子量分布の狭いブロックコポリマーを形成することが可能なポリアクリロニトリルおよびポリシクロヘキサジエン誘導体が好ましい。

【0095】ポリアクリロニトリル鎖を有するブロックコポリマーは、例えば T. Suzuki ら (Polymer Journal, Vol. 14, No. 6, 431-438(1982)) の方法により合成することができる。この方法では、末端ヒドロキシル基をアニオン化したポリエチレンオキシドなどのポリエーテルを反応開始剤として、アクリロニトリルを重合することによりブロックコポリマーを合成する。ポリアクリロニトリル鎖を有するグラフトコポリマーは、末端にメタクリル酸エステル構造やスチレン構造などを有するポリエチレンオキシドまたはポリプロピレンオキシドなどのマクロマーと、アクリロニトリルとのラジカル共重合によって合成することができる。ポリアクリロニトリル鎖を200℃以上好ましくは400℃以上の温度で熱処理すると、ピリジン型のラダー状導電性ポリマーを生成させることができる。

【0096】ポリシクロヘキサジエン誘導体鎖を有するブロックコポリマーは、シクロヘキサジエン誘導体モノマーと熱分解性ポリマー鎖を形成する他のモノマーとを用い、リビング重合により合成することができる。さらに、ポリシクロヘキサジエン誘導体は、加熱によりポリパラフェニレンに転化される。シクロヘキサジエン誘導体モノマーおよびポリシクロヘキサジエン誘導体を下記化学式に示す。

【0097】

【化5】

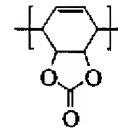


【0098】ここで、R¹、R²はそれぞれ独立に炭素数1～20の置換または非置換のアルキル基、アリール基、アラルキル基またはアルコキシル基を示す。R¹、R²の例には、メチル基、エチル基、イソプロピル基、トール基、フェニル基、メトキシメチル基、メトキシ基などが含まれる。

【0099】ポリシクロヘキサジエン誘導体として、下記化学式で示されるような環状炭酸エステル構造を有するものも好適である。

【0100】

【化6】

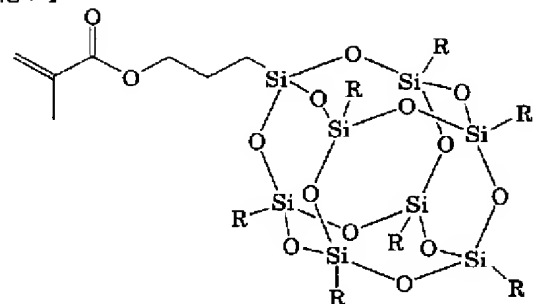


【0101】上記の化学式に示されるように、1、4位で連鎖したポリシクロヘキサジエン誘導体鎖は隣接するポリマー鎖間で架橋が起こりやすいため最も好ましい。ただし、1、2位で連鎖した構造、または1、2位で連鎖した部分と1、4位で連鎖した部分とが混在する構造を有するポリシクロヘキサジエン誘導体ポリマー鎖からなる耐熱性ポリマーと、ポリエチレンオキシド鎖およびポリプロピレンオキシド鎖から選択される熱分解性ポリマー鎖との組み合わせが好ましい。

【0102】耐熱性ポリマー鎖として、側鎖または主鎖中に加熱によって架橋して耐熱性の分子構造を形成する部位を有するポリマー鎖も用いることができる。例えば、側鎖または主鎖にペリレン骨格を有するものを好適に用いることができる。また、側鎖または主鎖にPOSS (Polyhedral Oligomeric Silsesquioxane: ポリシロキサンT: 立方体) などのシロキサンクラスターを有するポリマー鎖を用いてもよい。例えば、下記化学式に示されるようなメタクリレートT: 立方体から合成されるポリマー鎖が好ましい。

【0103】

【化7】



【0104】ここで、RはHまたは置換または非置換のアルキル基、アリール基、アラルキル基を示す。Rの具体例は、メチル基、エチル基、ブチル基、イソプロピル基、フェニル基などである。

【0105】耐熱性ポリマー鎖として共役ジエンモノマーを重合したポリブタジエンまたはポリイソプレンを用い、側鎖または主鎖を相互に三次元架橋させてもよい。このような架橋性ポリマーとしては、1、2-ポリブタジエンが最も好適に用いられる。ポリブタジエン鎖を含むコポリマーは、1、2-ポリブタジエンユニットのほかに1、4-ポリブタジエンユニットを若干含んでいてもよい。しかし、1、4-のポリブタジエンユニットは

架橋性に劣るため、ポリブタジエン鎖中のモノマーユニットの10%以下、さらに5%以下であることが好ましい。

【0106】架橋性ポリマー鎖としてポリブタジエン鎖またはポリイソプレン鎖を有し、熱分解性ポリマー鎖としてポリエチレンオキシド鎖またはポリプロピレンオキシド鎖を有するブロックコポリマーまたはグラフトコポリマーが好ましい。

【0107】これらの架橋性ポリマー鎖は、ラジカル発生剤または架橋剤を添加することによって相互に三次元架橋する。ポリブタジエンなどの架橋性ポリマー鎖は疎水性、ポリエチレンオキシド鎖は親水性である。このため、比較的疎水性の高いラジカル発生剤や架橋剤は、架橋性ポリマー鎖の相に対して親和性が高いため好ましい。

【0108】ラジカル発生剤は代表的には有機過酸化物である。有機過酸化物の例は、メチルエチルケトンパーオキシド、シクロヘキサノンパーオキシド、メチルシクロヘキサノンパーオキシド、メチルアセトアセテートパーオキシド、アセチルアセトンパーオキシドなどのケトンパーオキシド；1, 1-ビス(α -ヘキシルパーオキシ)-3, 3, 5-トリメチルシクロヘキサノール、1, 1-ビス(α -ヘキシルパーオキシ)シクロヘキサノール、1, 1-ビス(α -ブチルパーオキシ)-3, 3, 5-トリメチルシクロヘキサノール、ジ- α -ブチルパーオキシ-2-メチルシクロヘキサノール、1, 1-ビス(α -ブチルパーオキシ)シクロヘキサノール、1, 1-ビス(α -ブチルパーオキシ)シクロデカン、2, 2-ビス(α -ブチルパーオキシ)ブタン、 n -ブチル-4, 4-ビス(α -ブチルパーオキシ)バレート、2, 2-ビス(4, 4-ジ- α -ブチルパーオキシシクロヘキシル)プロパンなどのパーオキシケタール； p -メンタンハイドロパーオキシド、ジイソプロピルベンゼンハイドロパーオキシド、1, 1, 3, 3-テトラメチルブチルハイドロパーオキシド、クメンハイドロパーオキシド、 α -ヘキシルハイドロパーオキシド、 α -ブチルハイドロパーオキシドなどのハイドロパーオキシド； α , α' -ビス(α -ブチルパーオキシ)ジイソプロピルベンゼン、ジクミルパーオキシド、2, 5-ジメチル-2, 5-ビス(α -ブチルパーオキシ)ヘキサン、 α -ブチル- α -ミルパーオキシド、ジ- α -ブチルパーオキシド、2, 5-ジメチル-2, 5-ビス(α -ブチルパーオキシ)ヘキサンなどのジアルキルパーオキシド；イソブチルパーオキシド、3, 5, 5-トリメチルヘキサノイルパーオキシド、オクタノイルパーオキシド、ラウロイルパーオキシド、ステアロイルパーオキシド、スクシニクアシッドパーオキシド、 m -トルオイルアンドベンゾイルパーオキシド、ベンゾイルパーオキシドなどのジアシルパーオキシド；ジ- n -プロピルパーオキシジカーボネート、ジイソプロピルパーオキシジカーボネート、ビス

(4- α -ブチルシクロヘキシル)パーオキシジカーボネート、ジ-2-エトキシエチルパーオキシジカーボネート、ジ-2-エチルヘキシルパーオキシジカーボネート、ジ-3-メトキシブチルパーオキシジカーボネート、ジ(3-メチル-3-メトキシブチル)パーオキシジカーボネートなどのパーオキシジカーボネート； α , α' -ビス(ネオデカノイルパーオキシ)ジイソプロピルベンゼン、クミルパーオキシネオデカノエート、1, 1, 3, 3-テトラメチルブチルパーオキシネオデカノエート、1-シクロヘキシル-1-メチルエチルパーオキシネオデカノエート、 α -ヘキシルパーオキシネオデカノエート、 α -ブチルパーオキシネオデカノエート、 α -ヘキシルパーオキシビバレート、 α -ブチルパーオキシビバレート、1, 1, 3, 3-テトラメチルブチルパーオキシ-2-エチルヘキサノエート、2, 5-ジメチル-2, 5-ビス(2-エチルヘキサノイルパーオキシ)ヘキサン、1-シクロヘキシル-1-メチルエチルパーオキシ-2-エチルヘキサノエート、 α -ヘキシルパーオキシ-2-エチルヘキサノエート、 α -ブチルパーオキシ-2-エチルヘキサノエート、 α -ブチルパーオキシイソブチレート、 α -ヘキシルパーオキシイソブチルモノカーボネート、 α -ブチルパーオキシメレクアシッド、 α -ブチルパーオキシ-3, 5, 5-トリメチルヘキサノエート、 α -ブチルパーオキシラウレート、2, 5-ジメチル-2, 5-ビス(m -トルイルパーオキシ)ヘキサン、 α -ブチルパーオキシイソプロピルモノカーボネート、 α -ブチルパーオキシ-2-エチルヘキシルモノカーボネート、 α -ヘキシルパーオキシベンゾエート、2, 5-ジメチル-2, 5-ビス(ベンゾイルパーオキシ)ヘキサン、 α -ブチルパーオキシアセテート、 α -ブチルパーオキシ- m -トルイルベンゾエート、 α -ブチルパーオキシベンゾエート、ビス(α -ブチルパーオキシ)イソフタレートなどのパーオキシエステル； α -ブチルパーオキシアリルモノカーボネート、 α -ブチルトリメチルシリルパーオキシド、3, 3', 4, 4'-テトラキス(α -ブチルパーオキシカルボニル)ベンゾフェノン、2, 3-ジメチル-2, 3-ジフェニルブタンなどを含む。2, 2-ビス(4, 4-ジ- α -ブチルパーオキシシクロヘキシル)プロパン、3, 3', 4, 4'-テトラ(α -ブチルパーオキシカルボニル)ベンゾフェノンなどの多官能ラジカル発生剤は架橋剤としても作用するため好ましい。また、アゾビスイソブチロニトリルなどの過酸化物以外のラジカル発生剤を用いてもよい。

【0109】ラジカル発生剤の添加量は、架橋性ポリマー鎖に対して0.1~20重量%、さらに1~5重量%であることが好ましい。ラジカル発生剤が少なすぎると架橋密度が小さくなり、多すぎると架橋体が多孔質になったりマイクロ相分離構造が乱れる。

【0110】架橋性ポリマー鎖を含むコポリマーにラジ

カル発生剤を添加する場合、マイクロ相分離構造の形成が十分に進行した後に、架橋反応が始まることが好ましい。マイクロ相分離構造の形成は、コポリマーの各ポリマー鎖のガラス転移温度以上で進行する。このため、ポリマー鎖のガラス転移温度がラジカル発生剤のラジカル発生温度よりも十分低いことが好ましい。

【0111】この観点から、1, 2-ポリブタジエン鎖とポリエチレンオキシド鎖またはポリプロピレンオキシド鎖とのブロックコポリマーに、2, 2-ビス(4, 4-ジ-*tert*-ブチルパーオキシシクロヘキシル)プロパンまたは3, 3', 4, 4'-テトラ(*tert*-ブチルパーオキシカルボニル)ベンゾフェノンを1, 2-ポリブタジエン鎖に対して1~5重量%添加した組成物が好ましい。1, 2-ポリブタジエンのガラス転移温度は約20℃、ポリエチレンオキシドおよびポリプロピレンオキシドのガラス転移温度は0℃以下である。2, 2-ビス(4, 4-ジ-*tert*-ブチルパーオキシシクロヘキシル)プロパンおよび3, 3', 4, 4'-テトラ(*tert*-ブチルパーオキシカルボニル)ベンゾフェノンを毎分4℃で昇温した場合、それぞれのラジカル発生剤の熱分解温度は139℃および125℃である。

【0112】上記の組成物を室温から50℃程度で加熱してマイクロ相分離構造を形成し、ラジカル発生剤の熱分解温度まで徐々に加熱し、架橋性ポリマー鎖を架橋して硬化させることができる。ただし、温度を高くしすぎると、十分な架橋が行われる前に秩序-無秩序転移温度に達し、均一な融液が生じるおそれがある。この場合、3, 3', 4, 4'-テトラ(*tert*-ブチルパーオキシカルボニル)ベンゾフェノンは、紫外線照射によってもラジカルを発生するので低温で架橋させることができ、好都合である。

【0113】ポリブタジエン鎖と、ポリメチルメタクリレートなどの α -メチルアクリル系ポリマー鎖とからなるブロックコポリマーを用いてもよい。例えば、1, 2-ポリブタジエン鎖とポリメチルメタクリレート鎖とのブロックコポリマーに、2, 2-ビス(4, 4-ジ-*tert*-ブチルパーオキシシクロヘキシル)プロパンまたは3, 3', 4, 4'-テトラ(*tert*-ブチルパーオキシカルボニル)ベンゾフェノンを、1, 2-ポリブタジエン鎖に対して1~5重量%添加した組成物である。ポリメチルメタクリレートは105℃と比較的高いガラス転移温度を有するが、電子線を照射すると分解するため比較的低温のアニールでも揮発しやすくなる。すなわち、ポリメチルメタクリレートでは、電子線照射による熱分解促進効果が得られる。

【0114】また、ポリブタジエン鎖とポリメチルメタクリレート鎖のブロックコポリマー溶液から溶媒をゆっくり蒸発させて厚膜を形成すると、アニールなしに良好なマイクロ相分離構造を形成することができる。この場合、ラジカル発生剤の熱分解温度よりも十分に低い温度

で溶媒を蒸発させれば、架橋性ポリマー鎖の架橋の進行によりマイクロ相分離構造の形成が阻害されることがない。この方法は、厚い多孔質膜を作製して、この空孔内に金属等を充填してナノ構造体を製造する場合に特に好適に用いることができる。ポリ α -メチルスチレンを用いてもポリメチルメタクリレートと同様な効果が得られる。

【0115】ポリメタクリレートやポリ α -メチルスチレンは置換基によってもガラス転移温度を調整することができる。例えばポリ*n*-プロピルメタクリレートおよびポリ*n*-ブチルメタクリレートのガラス転移温度は、それぞれ35℃および25℃である。このため、これらのポリマー鎖を含むコポリマーは低温でのアニールが可能であり、良好なマイクロ相分離構造を形成できる。4位がブチル化されたポリ α -メチルスチレンも低いガラス転移温度を示す。炭素数が6個より多いアルキル基で置換されたポリメタクリレートはさらに低いガラス転移温度を示すが、電子線を照射すると架橋反応を起こしやすくなる。ポリ*n*-プロピルメタクリレート、ポリ*n*-ブチルメタクリレート、ポリ*s*-ブチルメタクリレートは、低いガラス転移温度と電子線照射による熱分解促進効果を併せ持つため好ましい。2-エチルヘキシル基のような分岐アルキル基で置換されたポリメタクリレートは、置換基の炭素数が多いけれども電子線照射による熱分解促進効果が得られるが、モノマーが高価である。入手のしやすさも考慮すると、ポリ*n*-ブチルメタクリレート、ポリ*s*-ブチルメタクリレートが最も好ましい。

【0116】低いガラス転移温度と電子線照射による熱分解促進効果を併せ持つポリマー鎖として、ポリイソブチレンやポリプロピレンなどを用いることもできる。

【0117】熱分解促進効果を得るために電子線を照射する場合、1, 2-ポリブタジエン鎖は電子線によっても架橋するため、ラジカル発生剤の量を減少してもよく、全く添加しなくてもよい。ラジカル発生剤を添加しない場合には、必ずしもガラス転移温度の低いコポリマーを用いる必要はないが、架橋密度が低下する傾向がある。したがって、この場合には架橋剤を加えることが好ましい。

【0118】架橋剤の例には、ビスマレイミド、多官能アクリレート、多官能メタクリレート、多官能ビニル化合物、およびSi-H結合を有するケイ素化合物などが含まれる。特に、ビスマレイミドは耐熱性の点で優れている。ビスマレイミドの例には、ビス(4-マレイミドフェニル)メタン、ビス(4-マレイミドフェニル)エーテル、2, 2'-ビス[4-(パラアミノフェノキシ)フェニル]プロパン、2, 2'-ビス[4-(パラアミノフェノキシ)フェニル]ヘキサフルオロプロパンなどが含まれる。架橋剤の添加量は、架橋性ポリマー鎖に対して0.1~100重量%、さらに1~20重量%であることが好ましい。架橋剤が少なすぎると架橋密度

が小さく、多すぎるとミクロ相分離構造が乱れやすくなる。

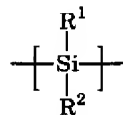
【0119】1, 2-ポリブタジエンの架橋体は、耐熱性、絶縁性などの電気的特性、耐湿性、機械的特性に優れている。このため、1, 2-ポリブタジエン鎖とポリエチレンオキシド鎖、ポリプロピレンオキシド鎖またはポリメチルメタクリレート鎖からなるコポリマーとラジカル発生剤を含む組成物は、パターン形成用膜、または多孔質構造体を作製するのに適している。架橋ポリブタジエンからなる多孔質材料は、各種フィルターなどに用いることができ、非常に有用である。

【0120】耐熱性ポリマー鎖の前駆体としてポリシラン鎖を用いてもよい。ポリシランの化学式、具体例、合成方法は既述したとおりである。ポリシラン鎖は空気中または酸素含有雰囲気中で紫外線を照射することによって光酸化される。この結果、側鎖の脱離などによって反応性または架橋性のラジカル端が生成したり、主鎖の開裂や酸素の挿入によるシロキサン結合の生成などが起こる。光酸化後に焼成するとシロキサン結合を主体とした架橋反応が起こり、 SiO_2 類似の構造へと変換される。また、ポリシラン鎖およびポリカルボシラン鎖は、無酸素または低酸素雰囲気下で紫外線を照射し、焼成すると、シリコンカーバイド(SiC)へ変換される。形成された SiO_2 または SiC は高い耐熱性を示す。

【0121】好ましいポリシラン鎖の例は芳香族置換基とアルキル基を有するものである。このようなポリシランは下記化学式に示す繰返し単位を有する。

【0122】

【化8】



【0123】ここで、 R^1 は炭素数6~20の置換または無置換の芳香族置換基を表し、フェニル基が最も好ましい。 R^2 は炭素数1~6の置換または無置換のアルキル基を表し、メチル基が最も好ましい。ポリ(メチルフェニルシラン)は、紫外線照射によりフェニル基が脱離して架橋反応を起こしやすいため、特に好ましい。

【0124】ポリシラン鎖とポリエチレンオキシド鎖またはポリプロピレンオキシド鎖からなるブロックコポリマーを用いることが好ましい。このようなブロックコポリマーを基板上にスピンコートして膜を形成し、相分離構造を形成した後に、紫外線で露光し、必要に応じて加熱して架橋反応を進行させる。さらに加熱し、熱分解性ポリマー鎖を熱分解して除去する。この結果、相分離構造が転写された SiO_2 類似物または SiC のパターンが形成される。このパターンをマスクとして下地のエッチング加工やめっきなどを良好に行うことができる。

【0125】ポリシラン鎖を含有するコポリマーには、

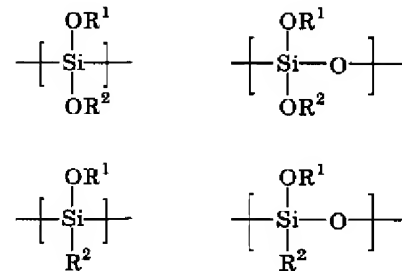
必要に応じて、増感剤、ラジカル発生剤、酸発生剤などの添加剤、例えばフラーレンや3, 3', 4, 4'-テトラキス(4-ヒドロキシベンゾイル)ベンゾフェノンなどを加えてもよい。

【0126】耐熱性ポリマー鎖の前駆体としてポリシロキサン鎖を用いてもよい。ポリシロキサン鎖は、環状オリゴシロキサンのリビング重合により分子量分布を小さくすることができる。側鎖にアルコキシ基を有するポリシロキサン鎖は、酸触媒の存在下で加熱すると、アルコキシ基の脱離を伴ってシロキサン結合を生成して三次元架橋して耐熱性や機械的強度が向上する。

【0127】側鎖にヒドロキシ基またはアルコキシ基を有するポリシラン鎖およびポリシロキサン鎖は、焼成することによって SiO_2 や SiO_2 類似物質に変換される。このようなポリシランおよびポリシロキサンは、例えば下記化学式に示されるような繰返し単位を有する。

【0128】

【化9】



【0129】ここで、 R^1 , R^2 はそれぞれ独立に水素原子、炭素数1~20の置換または非置換のアルキル基、アリール基、アラルキル基を示す。具体例は、ポリ(ジ-*i*-プロポキシシラン)、ポリ(ジ-*n*-ブトキシシラン)などのポリシラン、ポリ(ジ-*i*-プロポキシシロキサン)、ポリ(ジ-*n*-ブトキシシロキサン)などのポリシロキサンなどである。

【0130】これらのポリシラン鎖またはポリシロキサン鎖とポリエチレンオキシド鎖またはポリプロピレンオキシド鎖のような熱分解性ポリマー鎖からなるブロックコポリマーまたはグラフトコポリマーを焼成すると、ミクロ相分離構造が転写された SiO_2 類似物質からなる多孔質構造体を形成できる。こうした多孔質膜はマスクとして良好に機能する。また、多孔質構造体の空孔に金属などの無機物質を充填することによって磁気記録媒体や電極材料など様々な機能部材に適用することができる。

【0131】耐熱性ポリマー鎖としてポリアミド酸を用いてもよい。ポリアミド酸と末端アミノ基ポリマーとを混合すると、カルボキシル基とアミノ基とが塩を形成し、ポリアミド酸主鎖に末端アミノ基ポリマーがぶら下がったグラフトコポリマーが形成される。ポリアミド酸としてはカプトン前駆体などを用いることができる。末

20

30

40

50

端アミノ基ポリマーとしては、一方の末端基としてアミノプロポキシ基またはジメチルアミノプロポキシ基、他方の末端基としてメトキシ基またはジフェニルメトキシ基を有するポリエチレンオキシド、ポリプロピレンオキシド、ポリメチルメタクリレートなどを用いることができる。特に、ポリアミド酸と末端アミノ基ポリプロピレンオキシドからなるコポリマーは良好に相分離するため好ましい。この場合、ポリアミド酸および末端アミノ基ポリマーのそれぞれの分子量を変化させることによって、マイクロ相分離構造のドメインの大きさを制御できる。また、ポリアミド酸と末端アミノ基ポリマーとの混合比を変えることによってマイクロ相分離の形態も容易に変化させることができる。

【0132】以上で述べた耐熱性ポリマー鎖と熱分解性ポリマー鎖との好適な組み合わせの例には、ポリアクリロニトリル鎖+ポリエチレンオキシド鎖、ポリアクリロニトリル鎖+ポリプロピレンオキシド鎖、ポリメチルフェニルシラン鎖+ポリスチレン鎖、ポリメチルフェニルシラン鎖+ポリ α -メチルスチレン鎖、ポリメチルフェニルシラン鎖+ポリメタクリル酸メチル、ポリメチルフェニルシラン鎖+ポリエチレンオキシド鎖、ポリメチルフェニルシラン鎖+ポリプロピレンオキシド鎖などが含まれる。

【0133】親水性ポリマー鎖と疎水性ポリマー鎖からなるブロックコポリマーまたはグラフトコポリマーの一方のポリマー相に耐熱性物質を偏在させてもよい。耐熱性物質としては、無機耐熱性物質もしくはその前駆体または熱硬化性樹脂が用いられる。この場合、コポリマーを構成する全てのポリマー鎖が熱分解性であってもよい。例えば、ポリエチレンオキシド鎖とポリプロピレンオキシド鎖からなるブロックコポリマーは両方のポリマー鎖が熱分解性であるが、ポリエチレンオキシドは親水性、ポリプロピレンオキシドは疎水性である。無機耐熱性物質または熱硬化性樹脂は、ブロックコポリマーに混合したとき、親水性であるポリエチレンオキシド相に偏在しやすい。この混合物をマイクロ相分離させた後、加熱してブロックコポリマーを熱分解して揮発させると、マイクロ相分離構造が転写された無機耐熱性物質または熱硬化性樹脂の多孔質パターンが形成される。この多孔質パターンをマスクとして用いた場合、良好なエッチング選択比が得られる。また、多孔質構造体の空孔に金属などを充填して磁気記録媒体や電極などに用いると良好な耐久性が得られる。

【0134】無機耐熱性物質またはその前駆体の例には、金属酸化物ゲル、金属アルコキシドポリマー、金属酸化物前駆体、金属窒化物前駆体、金属酸化物、金属微粒子、金属塩、金属錯体が含まれる。金属の例には、シリコン、チタン、アルミニウム、ジルコニウム、タングステン、バナジウムなどが含まれる。金属酸化物ゲルは、金属アルコキシドを加水分解することにより得るこ

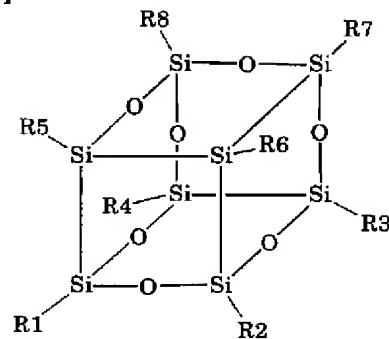
とができる。金属アルコキシドの例には、テトラメトキシシラン、テトラエトキシシラン、テトライソプロポキシシラン、テトライソプロポキシアルミニウム、テトライソプロポキシチタンなどのアルコキシシラン、ブチルトリエトキシシラン、プロピルトリエトキシアルミニウムなどのアルキルアルコキシシランが含まれる。金属アルコキシドポリマーの例には、ポリジエトキシシロキサンなどが含まれる。金属酸化物前駆体または金属窒化物前駆体の例には、ポリシルセスキオキサン、ポリヘドラルオリゴメリックシルセスキオキサン(POSS)などのTレジン、ポリシラザンなどが含まれる。

【0135】ただし、金属酸化物ゲルは貯蔵安定性に劣る。また、金属酸化物ゲルの架橋度が高すぎると、コポリマーのマイクロ相分離構造の形成が阻害される。このため、コポリマーに低分子の金属アルコキシドまたは有機金属塩などの金属酸化物ゲル前駆体を混合した溶液を基板上に塗布して膜を形成し、マイクロ相分離構造を形成した後に、酸などの触媒を作用させて金属酸化物ゲルへ転化させることが好ましい。

【0136】また、ポリシルセスキオキサン、Tレジンまたはポリシラザンを用いることが好ましい。特にTレジンは、触媒によって架橋硬化速度を制御できるので、マイクロ相分離構造の形成を阻害することがない。マイクロ相分離構造が形成された後に、触媒によってTレジンを相互に三次元架橋して硬化することができる。Tレジンの例を下記化学式に示す。

【0137】

【化10】



【0138】ここで、 $R^1 \sim R^8$ はそれぞれ独立に水素原子、ハロゲン原子、ヒドロキシル基、チオール基、アルコキシ基、シリロキシ基、炭素数1~20の置換または非置換のアルキル基、アルケニル基、アルキニル基、アリール基、アラールキル基を示す。Tレジンの具体的としては、 $R^1 \sim R^7$ が水素原子、メチル基、ヘキシル基、ビニル基またはジメチルシリロキシ基であるもの、または $R^1 \sim R^7$ がシクロペンチル基、 R^8 が水素原子、ヒドロキシル基、アリール基、3-クロロプロピル基または4-ビニルフェニル基であるものが挙げられる。

【0139】ポリシルセスキオキサンの例には、ポリメチルシルセスキオキサン、ポリメチルヒドロシルセス

キオキサン、ポリフェニルシルセスキオキサン、ポリフェニルメチルシルセスキオキサン、ポリフェニルポリプロピルシルセスキオキサン、ポリフェニルビニルシルセスキオキサン、ポリシクロヘキシルシルセスキオキサン、ポリシクロペンチルシルセスキオキサン、ポリシクロヘキシルシルセスキオキサン γ -立方体、ポリ(2-クロロエチル)シルセスキオキサンなどが含まれる。

【0140】ポリ(2-ブromoエチル)シルセスキオキサンは、低温でも架橋反応が進行するが、UV露光によって架橋させることもできる。このため、ポリシロキサン系のガラス転移温度が低いコポリマーを用い、ミクロ相分離構造を形成した後にUV露光して硬化させることができる。ポリヒドロシルセスキオキサン、ポリフェニルシルセスキオキサン、ポリトートキシシルセスキオキサンなども上記と同様に用いることができる。

【0141】シルセスキオキサンをコポリマーに混合してミクロ相分離構造を形成した後に、硬化触媒を作用させて架橋硬化させることもできる。硬化触媒としてはジブチルスズジアセテート、酢酸亜鉛、2-エチルヘキサン酸亜鉛などが用いられる。硬化触媒はシルセスキオキサンに対して0.1~0.5重量%の範囲で添加することが好ましい。シルセスキオキサンをコポリマーと混合してミクロ相分離構造を形成した後に塩酸ガスまたは塩酸溶液により架橋硬化してもよい。

【0142】熱硬化性樹脂の例には、ポリアミド酸、エポキシ樹脂、ポリアミド樹脂、ポリサルファイド樹脂、尿素-ホルムアルデヒド樹脂、フェノール-ホルムアルデヒド樹脂、レゾルシノール-ホルムアルデヒド樹脂、フルフリルアルコール樹脂などのフラン樹脂、メラミン樹脂、アニリン樹脂、トルエンスルホン酸アミド樹脂、イソシアネート樹脂、アルキド樹脂、フルフラール樹脂、ポリウレタン、レゾルシノール樹脂、ポリカルボジイミド、ポリパラフェニレンビニレン前駆体ポリマーなどが含まれる。熱硬化性樹脂は保存安定性が良好なうえに、マスクとして使用した後にアッシングなどによって容易に除去できるため好ましい。特に、ポリアミド酸、尿素-ホルムアルデヒド樹脂、フェノール-ホルムアルデヒド樹脂、レゾルシノール-ホルムアルデヒド樹脂、フルフリルアルコール樹脂などのフラン樹脂、メラミン樹脂などが好ましく、ポリアミド酸が最も好ましい。

【0143】ブロックコポリマーを構成する親水性ポリマー鎖の例には、ポリエチレンオキシド、ポリ(ヒドロキシエチルメタクリレート)、ポリアクリル酸、ポリメタクリル酸およびこれらのカルボン酸塩、四級塩化したポリビニルピリジン、ポリビニルアルコール、ポリ(ヒドロキシルスチレン)などが含まれる。特に、ポリエチレンオキシド、ポリ(ヒドロキシエチルメタクリレート)、ポリアクリル酸、ポリメタクリル酸が好ましい。

【0144】ブロックコポリマーを構成する疎水性ポリ

マー鎖の例には、ポリプロピレンオキシド、ポリスチレン、ポリ α -メチルスチレン、ポリメタクリレート、ポリブタジエン、ポリイソブレン、ポリシロキサン、フッ素含有ポリマーなどが含まれる。これらのポリマー鎖は、耐熱性物質が硬化する前に相分離構造を形成できるようにガラス転移温度が低く、かつ熱分解性であることが好ましい。特に、低温で熱分解可能なポリプロピレンオキシド、ポリ α -メチルスチレン、ポリメタクリル酸エステルや、ガラス転移温度の低いポリジメチルシロキサンなどのポリシロキサンなどが好ましく、ポリプロピレンオキシド、ポリジメチルシロキサンが最も好ましい。

【0145】耐熱性物質とともに用いられるブロックコポリマーまたはグラフトコポリマーを構成するポリマー鎖の組み合わせの好適な例には、ポリエチレンオキシド鎖+ポリプロピレンオキシド鎖、ポリエチレンオキシド鎖+ポリメチルメタクリレート鎖、ポリエチレンオキシド鎖+ポリ α -メチルスチレン鎖、ポリエチレンオキシド鎖+ポリスチレン鎖、ポリエチレンオキシド鎖+ポリビニルピリジン鎖、ポリ(ヒドロキシエチルメタクリレート)鎖+ポリプロピレンオキシド鎖、ポリ(ヒドロキシエチルメタクリレート)鎖+ポリ α -メチルスチレン鎖、ポリ(ヒドロキシエチルメタクリレート)鎖+ポリスチレン鎖、ポリアクリル酸鎖+ポリプロピレンオキシド鎖、ポリアクリル酸鎖+ポリメチルメタクリレート鎖、ポリメタクリル酸鎖+ポリメチルメタクリレート鎖、ポリアクリル酸鎖+ポリフェニルメチルシロキサン鎖、ポリエチレンオキシド鎖+ポリジメチルシロキサン鎖、ポリエチレンオキシド鎖+ポリフェニルメチルシロキサン鎖、ポリエチレンオキシド鎖+ポリビニルメチルシロキサン鎖などが含まれる。これらのうちでも、ポリエチレンオキシド鎖+ポリプロピレンオキシド鎖、ポリエチレンオキシド鎖+ポリジメチルシロキサン鎖が好ましく、ポリエチレンオキシド鎖+ポリジメチルシロキサン鎖が最も好ましい。例えば、ポリエチレンオキシド鎖+ポリジメチルシロキサン鎖のブロックコポリマーまたはグラフトコポリマーに、ポリアミド酸などの熱硬化性樹脂を混合したものは、パターン形成用組成物として良好に用いることができる。

【0146】耐熱性物質とブロックコポリマーまたはグラフトコポリマーとの混合比は特に限定されない。耐熱性物質は、ブロックコポリマーまたはグラフトコポリマー100重量部に対して、1~500重量部が好ましく、5~100重量部がより好ましく、10~50重量部がさらに好ましい。耐熱性物質の配合量が少ないとマスクとしての機能を十分に果たせない。耐熱性物質の配合量が多すぎると相分離構造が乱れて良好なパターンを形成できなくなる。

【0147】コポリマーと耐熱性物質またはその前駆体との混合溶液を調製する際に用いられる溶媒は、コポリ

マーおよび耐熱性物質またはその前駆体の両方に対する良溶媒であることが好ましい。特に、コポリマーを構成するいずれのポリマー鎖に対しても良溶媒を用いることが好ましい。特定のポリマー鎖に対して極端に溶解性が悪い溶媒を用いると、溶液中でミセルが形成されやすい。この場合、パターンニングのマスクや磁気記録媒体などの磁性膜の鋳型膜など、薄膜状のマイクロ相分離構造体を形成する際に、溶液中で生じたミセル構造の履歴が残存して良好なマイクロ相分離構造パターンを得るのが困難になる。

【0148】上述したようにブロックコポリマーまたはグラフトコポリマーから所望のマイクロ相分離構造を形成するには、2種のポリマー鎖の組成比を調整することが好ましい。A-Bジブロックコポリマーの場合、概略的には以下のように、AポリマーとBポリマーの組成比に応じて相分離形態が変化する。少数相の組成比が非常に低い場合、少数相が凝集して球状ドメインを形成し、海島構造になる。2相の組成比が7:3程度になると、少数相が柱状のドメインを形成し、シリンダー構造になる。2相の組成比が1:1付近では、両相がそれぞれシート状のドメインを形成し、これらが交互に積層したラメラ構造となる。

【0149】ここで、A-Bジブロックコポリマーでは、表面エネルギーの大きい、つまり溶解度パラメーターの値が大きいポリマー相の側に相図が片寄る。これは、2種のポリマー鎖の組み合わせに応じて、ラメラ、シリンダー、海島構造などのドメイン構造を形成する組成がやや片寄ることを意味する。具体的には、ブロックコポリマーを構成する2種のポリマーの溶解度パラメーターがおおよそ $1 \text{ cal}^{0.5} / \text{cm}^{1.5}$ 異なると、最適組成は上記の組成比よりも約5%溶解度パラメーターの大きいポリマーの方に移動する。また、ブロックコポリマーが基板と接触したときには、基板との表面エネルギーの差が小さいポリマーが基板側に偏析する。たとえば、PS-PMMA系のブロックコポリマーでは、PMMAが基板側に析出しやすい。逆に、PS-PB（ポリブタジエン）系ブロックコポリマーでは、PSが基板側に析出しやすい。

【0150】ブロックコポリマーから海島構造の薄膜を形成しようとするとき、2種のポリマー鎖の組成比は、海島構造とミミズ構造の転移点付近に設定することが望ましい。この場合、ポリマーと基板との間に相互作用が働くため、ブロックコポリマーの最適組成比は一概には決定できないが、ある程度予測はできる。すなわち、少数相が基板との表面エネルギーの差が小さい相である場合には基板表面に偏析しやすくなるため、少数相の組成をより大きくすることが必要である。例えば、PS-PMMA系ではPMMAが基板表面に析出しやすいため、PMMAが少数相であるコポリマーのPMMA組成は、PSが少数相であるコポリマーのPS組成より大きくす

る必要がある。また、ブロックコポリマーを構成する2種のポリマーの表面張力の違いによっても、球やシリンダーの大きさの分布が異なる。この理由からも、Aポリマーが少数相であるブロックコポリマーと、Bポリマーが少数相であるブロックコポリマーとでは、相分離構造を形成するための最適組成比が異なる。例えば、基板に対して親和性があるAポリマーが基板上にドットを形成する最適組成がA:B=20:80であるとする、Bポリマーが基板上にドットを形成する最適組成はA:B=85:15になることがある。これは、ポリマーが基板面に吸着しやすいほど、バルクでは余分な体積のポリマーが必要になるためである。

【0151】ブロックコポリマーを構成する2つのポリマー相の体積分率は以下のように設定することが好ましい。例えば海島構造を形成する場合には、一方の相の体積分率を5~40%、好ましくは10~35%、さらに好ましくは15~30%の範囲に設定する。体積分率の下限値は島の密度により規定され、上限値は海島構造を維持できる範囲により規定される。上限値を超えると、海島構造でなくシリンダーなどの別の構造になる。なお、数10nm程度の厚さの薄膜中に海島構造を形成する場合は界面の影響が大きく出るため、上記の最適値は2~5%ほど小さくなる。2相の体積分率を調整するには、ブロックコポリマーの共重合比を制御してもよいし、ポリマー鎖の分子容を制御してもよい。ポリマー鎖の分子容を制御するには様々な手法が考えられる。たとえば、ポリビニルピリジン鎖を四級塩化する際に、アルキル基またはカウンターアニオンの分子容を制御してもよい。また、特定の相に親和性のよい物質を混合して相の体積分率を調節してもよい。この際、混合する物質としては、ブロックコポリマーを構成するポリマー鎖のホモポリマーなどが用いられる。

【0152】ブロックコポリマーから良好な三次元バイコンティニュアス構造を形成するためには、Aポリマー鎖とBポリマー鎖、Aポリマー鎖とBポリマー鎖の前駆体、Aポリマー鎖の前駆体とBポリマー鎖、またはAポリマー鎖の前駆体とBポリマー鎖の前駆体が互いに非相溶であることが必要である。前駆体を用いた場合には、相分離構造を形成した後、コポリマーのガラス転移温度以下の温度条件で前駆体を化学反応させて所望のポリマー鎖に変換する。この場合、各ブロックの分子量は3000以上であることが好ましい。2つの互いに非相溶なポリマー鎖を有するブロックコポリマーの溶液には、組成比を調整するために、必要に応じて少量のホモポリマーを添加してもよい。

【0153】ブロックコポリマーの溶液には、各種の添加剤を混合してもよい。添加剤としては、互いに相分離するポリマー鎖の一方と特異的に親和性が高いものを用いることが好ましい。この場合、相分離構造が形成される過程で、添加剤を親和性の良好なポリマー相に容易に

10

20

30

40

50

偏在させることができる。この結果、添加剤を含有する相のエッチング耐性を向上させることができる。特に、耐熱性相に添加剤を偏在させることによって、より良好なパターンニングが可能になる。

【0154】添加剤としては、例えばCr、V、Nb、Ti、Al、Mo、Li、Lu、Rh、Pb、Pt、Au、Ruなどの金属塩や有機金属化合物が挙げられる。これらを還元することにより生じる金属元素は、磁気記録媒体の磁性膜の成長核や、電気化学セルの電極材料として利用できる。このような添加剤としては、リチウム2, 4-ペンタンジオネート、リチウムテトラメチルヘプタンジオネート、ルテニウム2, 4-ペンタンジオネート、マグネシウム2, 4-ペンタンジオネート、マグネシウムヘキサフルオロペンタンジオネート、マグネシウムトリフルオロペンタンジオネート、マンガニウム(I)2, 4-ペンタンジオネート、モリブデン(V)エトキシド、モリブデン(VI)オキシドビス(2, 4-ペンタンジオネート)、ネोजウム6, 6, 7, 7, 8, 8, 8-ヘプタフルオロ-2, 2-ジメチル-3, 5-オクタンジオネート、ネोजウムヘキサフルオロペンタンジオネート、ネोजウム(III)2, 4-ペンタンジオネート、ニッケル(II)2, 4-ペンタンジオネート、ニオブ(V)n-ブトキシド、ニオブ(V)n-エトキシド、パラジウムヘキサフルオロペンタンジオネート、パラジウム2, 4-ペンタンジオネート、白金ヘキサフルオロペンタンジオネート、白金2, 4-ペンタンジオネート、ロジウムトリフルオロペンタンジオネート、ルテニウム(III)2, 4-ペンタンジオネート、テトラブチルアンモニウム・ヘキサクロロプラチネート(IV)、テトラブromo金(III)セチルピリジニウム塩などが挙げられる。

【0155】添加物として、一方のポリマー相に対して特異的に親和性を高めた、表面処理された数nm~50nm以下の金属微粒子を用いてもよい。特開平10-251548号公報には、金属微粒子をポリマーで被覆する方法が開示されている。特開平11-60891号公報には、金属微粒子をブロックコポリマーで被覆する方法が開示されている。例えば、Aホモポリマーで被覆された金属微粒子は、A-BブロックコポリマーのAポリマー鎖に偏析し、Bホモポリマーで被覆された金属微粒子はA-BブロックコポリマーのBポリマー鎖に偏析する。この場合、金属微粒子は、A-Bブロックコポリマーを構成する各ポリマー相のうち高い親和性を示すポリマー相のほぼ中央部に偏析する。また、A-Bブロックコポリマーで被覆された金属微粒子は、Aポリマー鎖とBポリマー鎖との界面に偏析する。このような方法を用いると、同じ金属元素を随意に任意のポリマー相に偏析させることができる。

【0156】添加剤を、単に混合するのではなく、ブロックコポリマーの側鎖または主鎖に化学的に結合させて

もよい。この場合、特定のポリマーのみを機能性分子構造で修飾することによって、添加剤を特定の相に容易に偏在させることができる。特定のポリマーの主鎖または側鎖に、特定の添加剤と結合しやすい構造を導入して、相分離構造を形成する前または後に添加剤の蒸気または溶液に接触させることによって添加剤をポリマー鎖に導入してもよい。たとえば、ポリマー鎖中にキレート構造を導入すれば、金属イオンを選択的にかつ高濃度にドーピングすることができる。キレート構造は主鎖中に導入してもよいし、ポリアクリル酸エステルのエステル部位などに置換基として導入してもよい。ポリマー中にピリジニウム塩構造などイオン性基を有するイオン交換樹脂構造を導入すれば、対イオン交換によって金属イオンなどを良好にドーピングできる。

【0157】パターン形成材料に可塑剤を添加すると、短時間のアニールでマイクロ相分離構造を形成できるため好ましい。可塑剤の添加量は特に限定されないが、ブロックまたはグラフトコポリマーに対して、1~70重量%、好ましくは1~20重量%、さらに好ましくは2~10重量%である。添加量が少なすぎるとマイクロ相分離構造形成の加速効果が十分に得られず、多すぎるとマイクロ相分離構造の規則性が乱される。

【0158】可塑剤の例には、芳香族エステルや脂肪酸エステルなどが含まれる。具体例は、フタル酸エステル系可塑剤、例えばジメチルフタレート、ジブチルフタレート、ジ-2-エチルヘキシルフタレート、ジオクチルフタレート、ジイソノニルフタレートなど；トリメリット酸系可塑剤、例えばオクチルトリメリテートなど；ピロメリット酸系可塑剤、例えばオクチルピロメリテートなど；アジピン酸系可塑剤、例えばアジピン酸ジブトキシエチル、アジピン酸ジメトキシエチル、アジピン酸ジブチルジグリコール、アジピン酸ジアルキレングリコールなどである。

【0159】可塑剤として重合性低分子化合物を添加してもよい。例えばポリイミド鎖およびその前駆体であるポリアミド酸鎖のように比較的ガラス転移温度が高いポリマー鎖を有するブロックコポリマーまたはグラフトコポリマーに、ビスマレイミドなどの重合性低分子化合物を添加する。重合性低分子化合物は、加熱時にポリマー鎖の流動性を高めて相分離構造の形成を促進させる可塑剤の作用を有する。しかも、重合性低分子化合物は最終的には重合、硬化してマイクロ相分離構造を固定するので、多孔質構造を強化することができる。

【0160】ビスマレイミドの例には、ビス(4-マレイミドフェニル)メタン、ビス(4-マレイミドフェニル)エーテル、2, 2'-ビス[4-(パラアミノフェノキシ)フェニル]プロパン、2, 2'-ビス[4-(パラアミノフェノキシ)フェニル]ヘキサフルオロプロパンなどが含まれる。ビスマレイミドの添加量は、1~70重量%、好ましくは1~20重量%、さらに好ま

しくは2~10重量%である。ビスマレイミドの重合体によってマイクロ相分離構造を強化しようとする場合には、マイクロ相分離構造が多少乱れるおそれはあるが、添加量を比較的多くすることが好ましい。具体的には、可塑化すべきポリアミド酸鎖などのポリマー鎖に対してビスマレイミドを10~50重量%の範囲で添加することが好ましい。

【0161】コポリマーに架橋剤を添加したり、架橋性基を導入することによって、マイクロ相分離構造を形成した後、コポリマーを相互に三次元的に架橋してもよい。このような架橋によって、マイクロ相分離構造の熱的または機械的な強度をさらに向上させることができ、安定性を高めることができる。耐熱性を考慮すると、本来的には各ポリマー相は非相溶であることが好ましい。しかし、非相溶でない相から構成される相分離構造であっても、相を形成するポリマー鎖を相互に架橋することにより耐熱性を改善できる。

【0162】ブロックコポリマーからマイクロ相分離構造を形成する際には、ガラス転移温度以上（熱分解温度以下）でアニールするのが一般的である。しかし、酸素含有雰囲気下でアニールすると、ポリマーが酸化反応によって変性および劣化して良好なマイクロ相分離構造を形成できなかったり、処理時間が長くなったり、所望のエッチング選択性が得られなくなるおそれがある。このようなコポリマーの劣化を防止するには、無酸素条件下、好ましくは光劣化の起こりにくい暗所でアニールすることが好ましい。しかし、無酸素条件下でのアニールは厳重な雰囲気制御を必要とするため、製造コストの増大を招きやすい。そこで、ブロックコポリマーまたはグラフトコポリマーに、酸化防止剤または光劣化防止剤を添加することが好ましい。酸化防止剤または光劣化防止剤は特に限定はされないが、酸化反応または光劣化反応によって生じるラジカル種などをトラップするラジカルトラップ剤などが良好に用いられる。

【0163】具体的には、3, 5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシトルエンなどのフェノール系酸化防止剤、リン系酸化防止剤、スルフィド誘導体などの硫黄系酸化防止剤、ビス(2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジニル-4)セバケートなどのピペリジン系化合物に代表されるHALS(Hindered Amine Light Stabilizer)、銅やニッケルなどの金属錯体系光劣化防止剤などが用いられる。

【0164】酸化防止剤または光劣化防止剤の配合量は特に限定されないが、0.01~10重量%、好ましくは0.05~1重量%、さらに好ましくは0.1~0.5重量%に設定される。配合量が少なすぎると酸化防止効果または光劣化防止効果が十分でない。配合量が多すぎるとコポリマーの相分離構造を攪乱するおそれがある。

【0165】これらの酸化防止剤または光劣化防止剤

は、一方では熱分解性ポリマー鎖の円滑な熱分解を阻害するおそれがある。そこで、熱分解性ポリマー鎖の熱分解温度以上では揮発するか分解するものを用いることが好ましい。また、耐熱性ポリマー鎖を空气中で加熱により不融化して耐熱性を向上させる場合には、酸化防止剤などが存在しないことが好ましい。この場合、マイクロ相分離を形成する温度では揮発せず、不融化の温度では揮発するか分解するものが好ましい。したがって、低分子量で揮発しやすい3, 5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシトルエンなどを用いることが好ましい。

【0166】以下、本発明のパターン形成方法についてより詳細に説明する。本発明のパターン形成方法は、基板上に、パターン形成材料からなる膜を形成する工程と、前記膜中にマイクロ相分離構造を形成する工程と、前記膜中に形成されたマイクロ相分離構造から1つのポリマー相を選択的に除去する工程と、残存した他のポリマー相をマスクとして前記基板をエッチングして前記基板にマイクロ相分離構造のパターンを転写する工程とを有する。

【0167】この方法は、微粒子分散型の磁気記録媒体や、フィールド・エミッション・ディスプレイの製造に適用できる。これらの用途においては、パターン中の要素の位置がそれほど正確でなくてもよいので、この方法は非常に有効である。

【0168】まず、基板上にパターン形成材料の膜をスピニング法、ディップコーティング法などによって形成する。必要に応じてパターン形成材料のガラス転移温度以上の温度でアニールして、膜中にマイクロ相分離構造を形成する。膜の厚さは、形成しようとするマイクロ相分離構造のドメインの大きさと同程度かやや厚く設定する。ドメインの大きさとは、海島構造では島の直径、シリンドラー構造ではシリンドラーの直径である。具体的には、膜の厚さはドメインの大きさの0.5~2.5倍、さらに0.8~1.5倍に設定することが好ましい。

【0169】パターン形成材料として、それぞれのモノマー単位の $N/(N_c - N_o)$ の値（ここで、Nはモノマー単位の総原子数、 N_c はモノマー単位の炭素原子数、 N_o はモノマー単位の酸素原子数）の比が1.4以上である2つのポリマー鎖を有するブロックコポリマー、またはポリシラン鎖と炭素系有機ポリマー鎖とを有するブロックコポリマーを用いた場合、膜をドライエッチングしてマイクロ相分離構造から1つのポリマー相を選択的に除去する。たとえば、芳香環含有ポリマー鎖とアクリル系ポリマー鎖を有するブロックコポリマーでは、アクリル系ポリマー相が選択的にドライエッチングされる。また、ポリシラン鎖と炭素系有機ポリマー鎖とを有するブロックコポリマーでは、ポリシラン相が選択的にドライエッチングされる。

【0170】パターン形成材料として、主鎖がエネルギー

一線の照射により切断されるポリマー鎖とエネルギー線に対して難分解性のポリマー鎖とを有するブロックコポリマーを用いた場合、膜に電子線を照射してマイクロ相分離構造を構成する1つのポリマー相の主鎖を切断した後、加熱により揮発させるか、ウェットエッチングすることによりそのポリマー相を選択的に除去する。例えば、マイクロ相分離したPS-PMMAに電子線を照射した後、現像液で現像すると、PMMA相が選択的に除去される。

【0171】パターン形成材料として、熱分解性ポリマー鎖と耐熱性ポリマー鎖（前駆体から転化されたものを含む）を有するブロックコポリマーを用いた場合、膜を熱分解温度以上に加熱することにより、マイクロ相分離構造を構成する熱分解性ポリマー相を揮発させ、そのポリマー相を選択的に除去する。

【0172】これらの方法により、膜を多孔質化することができる。得られた多孔質膜をマスクとして、基板をドライエッチングまたはウェットエッチングして、基板にマイクロ相分離構造に対応するパターンを転写する。

【0173】エネルギー線を用いる方法では、ドライエッチングプロセスを用いることなく、ウェットエッチングによりマスクを形成できるという利点がある。

【0174】熱分解法を用いれば、加熱処理だけによって、マスクを形成することができる。また、マスクの孔の位置で基板表面が露出しているため非常にエッチングされやすくなり、マスクに覆われた基板表面とのコントラストが大きく取ることができる。基板のエッチングには、ドライエッチングだけでなくウェットエッチングを用いることができるので、加工できる基板材料の選択幅が大きい。ウェットエッチングを用いれば、プロセスコストを低減することもできる。

【0175】従来の、マイクロ相分離した膜をオゾン分解によって多孔質化してマスクを形成する方法では、オゾン分解に時間がかかる。本発明の方法は従来の方法と比較して短時間で行うことができる。特に、熱分解法では加熱処理を行えばよいためであり、極めて短時間で良好な多孔質パターンを形成することができる。

【0176】上述したパターン形成方法を磁気記録媒体の製造に適用する例を説明する。この方法は、以下の工程を含んでいる。（a）非磁性基板上にエッチング耐性が異なる2種のポリマーからなるブロックコポリマーを塗布する。（b）ブロックコポリマーをマイクロ相分離させて海島構造を形成する。（c）ドライエッチング耐性のないポリマー相をドライエッチングし、さらに残存した耐ドライエッチングポリマー相をマスクとして非磁性基板をドライエッチングする。（d）非磁性基板のエッチング領域に磁性層を堆積する。（e）残存したポリマーおよびその上の磁性層をリフトオフする。以下、各工程についてより詳細に説明する。

【0177】（a）エッチング耐性が異なる2種のポリ

マーからなるブロックコポリマーは、例えば耐ドライエッチング性のPSとドライエッチング耐性のないポリマーであるPMMAを8:2または2:8程度の割合で含有し、PMMAの分子量Mwが5万以下、分子量分散が1.1以下のものが用いられる。ブロックコポリマーを、例えばセロソルブ系溶媒に溶解した溶液を、基板上にスピンコート等によって塗布する。

【0178】（b）アニールにより、ブロックコポリマーをマイクロ相分離させて海島構造を形成する。海島構造の一例としては、PSの海に平均直径10nm程度のPMMAの島が規則的に分散した構造が挙げられる。このブロックコポリマーでは、CF₄を用いた反応性イオンエッチング（RIE）によるエッチング選択比がPS:PMMA=1:4以上となり、島のエッチングレートが大きい。

【0179】（c）CF₄を用いたRIEによって、海島構造のブロックコポリマーのうちエッチングレートが大きいPMMAの島または海のみがエッチング除去され、PSの海または島が残存する。引き続き、残存したPS相をマスクとして非磁性基板をエッチングして、島または海の部分に対応した孔を形成する。なお、非磁性基板をエッチングせずに、（d）の工程を行ってもよい。

【0180】（d）磁性材料をスパッタリングして、非磁性基板のエッチング領域および残存するPS相上に磁性層を堆積する。なお、下地層を堆積した後に磁性層を堆積してもよい。

【0181】（e）有機溶剤を用いて残存したPS相およびその上の磁性層をリフトオフする。さらに、最終的に残留している有機物をアッシングなどで取り除く。

【0182】以上の（a）～（e）の工程により、ブロックコポリマー層の海島構造のパターンに従って、非磁性基板中または非磁性基板上に磁性層を形成することができる。この方法は、電子線描画でマスクを作製する方法に比べて、マスク形成プロセスが不要なので安価であることは明らかである。また、同時に複数枚の媒体をアニールできるので、高いスループットを維持できる。

【0183】本発明の別のパターン形成方法を磁気記録媒体の製造に適用する例を図4（A）～（C）を参照して説明する。この方法では、パターン形成材料としてブロックコポリマーと金属微粒子を包み込んだポリマーとを用い、リフトオフ工程なしに基板の特定の位置に金属微粒子を配置することができる。

【0184】まず、A-Bブロックポリマーと金属微粒子を包み込んだAホモポリマーとの混合物の溶液を調製し、基板1上に塗布して膜を形成する。A-Bブロックポリマーとしては、例えばアクリル系ポリマー鎖と芳香族系ポリマー鎖とを有するものが用いられる。また、金属微粒子を被覆するポリマーは、Aポリマーと近い分子構造を有し、Bポリマーと非相溶であれば、Aポリマー

以外のものでも同様に用いることができる。膜をガラス転移温度以上の温度でアニールすることによって、Bポリマー相3の海の中にAポリマー相4の島が存在するマイクロ相分離構造を形成する。この過程において、Aホモポリマーで被覆された金属微粒子は、マイクロ相分離構造を構成するAポリマー相4に偏析し、金属微粒子5はAポリマー相4の中心部に位置する。このように、パターン形成材料の膜をアニールするだけで、マイクロ相分離された島状のポリマー相の中心部に金属微粒子が配置された構造が形成できる(図4(A))。なお、Aホモポリマーの代わりにA-Bブロックコポリマーで被覆された金属微粒子を用いた場合、Aポリマー相とBポリマー相との界面に金属微粒子が偏析する。

【0185】次に、RIEにより、マイクロ相分離構造を構成するAポリマー相4(この場合、アクリル系ポリマー相)のみを選択的にエッチングする。このとき、金属微粒子5はエッチングされずに、形成された孔6の中に残る(図4(B))。

【0186】さらに、残存したBポリマー相3をマスクとしてエッチングを続けると、基板1にも孔7が形成され、基板1の孔7の底に金属微粒子5が残る。その後、酸素プラズマにより残存したBポリマー相3をアッシングする(図4(C))。基板1の孔7の底に存在する金属微粒子5を種として磁性体を堆積すれば、磁気記録媒体を形成することができる。

【0187】上記の方法では、リフトオフ工程なしに、基板の特定位置に金属微粒子を配置することができる。この方法において、残留した金属微粒子上に導体または半導体を堆積すれば、フィールド・エミッション・ディスプレイのエミッターを形成する場合にも適用できる。

【0188】なお、用途に応じて、使用するパターン形成材料を適宜選択することが好ましい。フィールドエミッションアレイのゲート電極をエッチングしてエミッター電極が形成される空孔を形成するためには以下のようなパターン形成材料を用いることが好ましい。このパターン形成材料は、例えば芳香環含有ポリマー鎖とアクリル系ポリマー鎖とを有するブロックコポリマーまたはグラフトコポリマーであって、分子量が5万以上、分子量分布(M_w/M_n)が1.15以下、芳香環含有ポリマー鎖とアクリル系ポリマー鎖との分子量の比が75:25~90:10のものである。

【0189】微粒子分散構造の磁気記録媒体を製造するためには以下のようなパターン形成材料を用いることが好ましい。このパターン形成材料は、例えば芳香環含有ポリマー鎖とアクリル系ポリマー鎖とを含有するブロックコポリマーまたはグラフトコポリマーであって、アクリル系ポリマー鎖の分子量が10万以下、分子量分布(M_w/M_n)が1.20以下であり、芳香環含有ポリマー鎖とアクリル系ポリマー鎖との分子量の比が75:25~90:10のものである。

【0190】いずれのパターン形成材料でも、ドライエッチングまたはエネルギー線の照射により少数相(この場合、アクリル系ポリマー相)が除去される。マイクロ相分離構造中のパターンの大きさは、除去される少数相のポリマーの分子量で一義的に決定される。このため、少数相のポリマーの分子量を10万以下とすることが望ましい。この条件を満たしていれば、ポリマーの種類にかかわらず、直径100~200nmのドットパターンを得ることができる。40nm程度のドットパターンを得ようとする場合には、少数相の分子量を3万程度にすることが好ましい。15nm程度のドットパターンを得ようとする場合には、少数相の分子量を10000程度にすることが好ましい。しかし、少数相の分子量が3000より小さくなると、マイクロ相分離に必要なセグメント間の斥力が充分に得られなくなり、明確なパターン形成を妨げるおそれがある。

【0191】パターン形成膜の相分離構造を電場によって配向させることもできる。アニールによりパターン形成膜中に相分離構造を形成する際に1~10V/ μ m程度の電界を印加すると、相分離構造が配向する。例えばシリンドー構造の場合、シリンドー相が電気力線に沿って配向する。パターン形成膜に対して基板に平行に電圧を印加すると、シリンドー相は基板に平行に配向する。配向したパターン形成膜をマスクとして基板をエッチングすれば、基板に線状のパターンを形成できる。また、パターン形成膜の上下に平行平板電極を設置して電圧を印加すれば、シリンドー相は膜厚方向に配向する。このパターン形成膜を熱処理して多孔質化すれば、深さ方向にアスペクト比の高い多孔質膜を形成できる。この多孔質膜をマスクとして基板をエッチングすれば、基板に非常にアスペクト比の高い穴を開けることができる。

【0192】本発明によれば、パターントランスファー技術を利用し、パターン形成材料のマイクロ相分離構造のパターンをパターントランスファー膜に転写し、さらに基板に転写することにより、アスペクト比の高い孔を有する基板を得ることもできる。

【0193】パターントランスファーは、基板上にパターントランスファー膜およびパターン形成膜を順次積層して実施される。なお、基板とパターントランスファー膜との間に下層パターントランスファー膜を設けてもよい。パターン形成膜、パターントランスファー膜、および下層パターントランスファー膜の材料を以下に説明する。

【0194】1. パターン形成膜

パターン形成膜としては、ドライエッチング速度比が1.3以上である2つのポリマー鎖を有するブロックコポリマー、主鎖がエネルギー線の照射により切断されるポリマー鎖とエネルギー線に対して難分解性のポリマー鎖とを有するブロックコポリマー、または熱分解性ポリマー鎖と耐熱性ポリマー鎖(前駆体から転化されたもの

を含む)を有するブロックコポリマーが用いられる。このようなブロックコポリマーをスピンコーティング、ディップコーティングなどによって製膜してパターン形成膜を形成する。この際、例えば電場配向によってシリンダー相を配向させたパターン形成膜を形成してもよい。

【0195】2. パターントランスファー膜

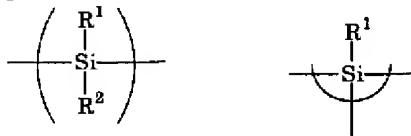
パターントランスファー膜は、パターン形成膜の下に設けられ、パターン形成膜に形成されたパターンが転写される層である。パターン形成膜を構成するコポリマーのうち1つのポリマー相が選択的に除去された後、引き続きパターントランスファー膜がエッチングされる。パターン形成膜中の1つのポリマー相を選択的に除去するには、上記のパターン形成材料に応じて、ドライエッチング、電子線照射とウェットエッチング、または熱分解を用いる。

【0196】パターントランスファー膜は、パターン形成膜を構成するコポリマーのうちエッチング耐性の高い相がエッチングされる前にエッチングが完了するように、厚みおよびエッチング速度が設定される。具体的には、パターントランスファー膜は、パターン形成膜を構成するブロックコポリマーのポリマー鎖のうちドライエッチング速度が遅いポリマー鎖と比較して、ドライエッチング速度比が0.1以上であることが好ましく、1以上がより好ましく、2以上であることがさらに好ましい。パターントランスファー膜としては、Au、Al、Crなどの金属、ポリシラン、N/(Nc-No)の値が3より大きくエッチングされやすいポリマーなどが用いられる。

【0197】パターントランスファー膜として用いられるポリシランは、下式に示される繰り返し単位を含有していれば特に限定されない。

【0198】

【化11】



【0199】ここで、R¹、R²はそれぞれ炭素数1-20の置換または無置換のアルキル基、アリール基またはアラルキル基を示す。

【0200】ポリシランの例には、ポリ(メチルフェニルシラン)、ポリ(ジフェニルシラン)、ポリ(メチルクロロメチルフェニルシラン)などが含まれる。また、ポリシランは、ホモポリマーでもコポリマーでもよく、2種以上のポリシランが酸素原子、窒素原子、脂肪族基、芳香族基を介して互いに結合した構造を有するものでもよい。ポリシランと炭素系ポリマーとを共重合させた有機ケイ素ポリマーを用いてもよい。ポリシランの分子量は特に限定されないが、Mw=2000~1000

000、さらにMw=3000~100000の範囲が好ましい。分子量が小さすぎると、ポリシラン膜の塗布性やエッチング耐性が悪化する。また、分子量が小さすぎると、パターン形成膜を塗布する際にポリシラン膜が溶解して、両者がミキシングを起こすおそれがある。一方、分子量が高すぎると、ポリシランの塗布溶媒への溶解性が低下する。

【0201】なお、ポリシランは酸化されやすく、エッチング特性が変化しやすいため、上述した酸化防止剤または光劣化防止剤を添加することが好ましい。これらの添加剤の添加量は特に限定されないが、0.01~10wt%、さらに0.05~2wt%であることが好ましい。添加量が少なすぎると添加効果が得られず、添加量が多すぎるとポリシランのエッチング特性が悪化するおそれがある。

【0202】3. 下層パターントランスファー膜

下層パターントランスファー膜を設けることにより(必ずしも設ける必要はないが)アスペクト比のより高いパターンを形成することができるよう、加工できる基板材料の選択範囲を広くすることができる。下層パターントランスファー膜は、ミクロ相分離構造が転写されたパターントランスファー膜をマスクにエッチングされるので、パターントランスファー膜に対する下層パターントランスファー膜のエッチング選択比は2以上、より好ましくは5以上、さらに好ましくは10以上が望ましい。大きなエッチング選択比が得られるように、有機ポリマーからなるパターン形成膜に対して、パターントランスファー膜として金属や金属酸化物などからなる無機薄膜を用い、下層パターントランスファー膜として有機ポリマー膜を用いることが好ましい。この場合、パターントランスファー膜をマスクにして下層パターントランスファー膜をO₂ガスでエッチングをすると、非常に深い孔を形成することができる。これらの膜をマスクとして基板をエッチングすることにより、基板に高アスペクト比の深い孔を設けることができる。深さ方向に高いアスペクト比を得るためには、下層パターントランスファー膜を異方性ドライエッチングによりエッチングすることが好ましい。なお、パターントランスファー膜と下層パターントランスファー膜とのエッチング選択比が十分大きければ、パターントランスファー膜は薄くてもよい。ため、パターントランスファー膜はウェットエッチングなどの等方性エッチングによりエッチングしてもよい。

【0203】下層パターントランスファー膜を用いる場合には、パターントランスファー膜としてAl、Au、Ag、Ptなどの金属、またはシリカ、酸化チタン、酸化タングステンなどの金属酸化物を用いることが好ましい。特に、製膜性がよく、ウェットエッチングおよびドライエッチングの両方のエッチングが可能なAlが好ましい。下層パターントランスファー膜に用いる有機ポリマーは特に限定されないが、ポリスチレン、ポリヒドロ

キシスチレンなどのポリスチレン誘導体、ポリビニルナフタレンおよびその誘導体、ノボラック樹脂など、 CF_4 などフロン系のガスに対してドライエッチング耐性の高いポリマーが好ましい。下層パターントランスファー膜はブロックコポリマーである必要はないし、分子量が揃っている必要もないため、ラジカル重合法など工業的に大量生産可能な比較的安価な有機ポリマーを用いることができる。

【0204】基板上に下層および上層パターントランスファー膜ならびにパターン形成膜を形成し、エッチングを3回行ってパターンを形成する方法を詳細に説明する。

【0205】まず、基板上に下層パターントランスファー膜として上記のようなポリマーをスピンコート法やディップ法などで成膜する。下層パターントランスファー膜の厚みは転写しようとする孔などの深さと同等以上とすることが望ましい。下層パターントランスファー膜上に、真空蒸着法やメッキ法などにより上層パターントランスファー膜として金属または SiO_2 などの無機物の膜を成膜する。上層パターントランスファー膜の厚さは、その上に成膜されるパターン形成膜の膜厚より薄いことが望ましい。上層パターントランスファー膜上に、上述したいずれかのパターン形成膜を成膜する。パターン形成膜の厚さは、形成すべき構造の大きさとほぼ同等であることが望ましい。例えば直径10nm程度の島を含む海島構造を得ようとする場合には、厚みを10nm程度にすることが好ましい。

【0206】上層パターントランスファー膜のドライエッチング速度は、多孔質化されたパターン形成膜のそれより大きいことが好ましい。具体的には、上層パターントランスファー膜はパターン形成膜の少なくとも1.3倍程度、さらに2倍以上の速度でエッチングされることが好ましい。ただし、上層パターントランスファー膜の下に下層パターントランスファー膜としてポリマー膜を設けている場合には、上述したエッチング選択比を満たしていなくてもよい。すなわち、上層パターントランスファー膜のエッチング後に、酸素プラズマにより下層パターントランスファー膜がエッチングされる。この際、上層パターントランスファー膜が酸素プラズマに高い耐性があれば、下層パターントランスファー膜は酸素プラズマにより容易にエッチングされる。この場合には、上層パターントランスファー膜のドライエッチング速度がパターン形成膜と比較して0.1程度でも問題がない。

【0207】以上のように各々の膜を形成した後、必要に応じてアニールしてパターン形成膜中にマイクロ相分離構造を形成する。フッ素系ガスを用いたRIE、電子線照射とウェットエッチング、または熱分解を行うことにより、膜中に形成されたマイクロ相分離構造のうち1つのポリマー相を選択的に除去して他のポリマー相を残す。

上層パターントランスファー膜（たとえば金属）をエッ

チングして、この膜にマイクロ相分離構造（例えば海島構造）を転写する。次に、残存した上層パターントランスファー膜をマスクとして酸素プラズマを用いてRIEを行い、下層パターントランスファー膜（たとえばポリマー）をエッチングする。酸素RIEを行うと、金属からなる上層パターントランスファー膜はエッチングされず、有機ポリマーからなる下層パターントランスファー膜のみがエッチングされるため、非常にアスペクト比の高い構造を形成することができる。これと同時に、有機コポリマーからなるパターン形成膜がアッシングされる。残存した下層パターントランスファー膜をマスクとして、再びフッ素系ガスでRIEを行い、基板をエッチングする。この結果、基板にナノメーターオーダーで、かつ非常にアスペクト比の高い孔を形成することができる。上記の工程において、RIEの代わりにウェットエッチングを用いてもよいが、パターン転写の際にパターン形状が崩れやすくなる。

【0208】本発明のパターン形成材料を用いて各種の多孔質構造体を製造する方法について説明する。本発明の多孔質構造体の製造方法は、ブロックコポリマーまたはグラフトコポリマーを含有するパターン形成材料からなる成形体を形成する工程と、前記成形体中にマイクロ相分離構造を形成する工程と、前記成形体中のマイクロ相分離構造から1つのポリマー相を選択的に除去して多孔質構造体を形成する工程とを有する。

【0209】ブロックコポリマーまたはグラフトコポリマーのバルク成形体中に形成されるマイクロ相分離構造は、シリンダー構造、ラメラ構造、バイコンティニュアス構造などの連続相構造であることが好ましく、特にバイコンティニュアス構造が好ましい。バイコンティニュアス構造にはOBDD構造、ジロイド（Gyroid）構造、T-サーフェス構造、ラメラカテナイド構造などの形態がある。

【0210】パターン形成材料として、それぞれのモノマー単位の $N/(N_c - N_o)$ の値（ここで、 N はモノマー単位の総原子数、 N_c はモノマー単位の炭素原子数、 N_o はモノマー単位の酸素原子数）の比が1.4以上である2つのポリマー鎖を有するブロックコポリマー、またはポリシラン鎖と炭素系有機ポリマー鎖とを有するブロックコポリマーを用いた場合、膜をドライエッチングしてマイクロ相分離構造から1つのポリマー相を選択的に除去する。

【0211】パターン形成材料として、主鎖がエネルギー線の照射により切断されるポリマー鎖とエネルギー線に対して難分解性のポリマー鎖とを有するブロックコポリマーを用いた場合、膜に電子線を照射してマイクロ相分離構造を構成する1つのポリマー相の主鎖を切断した後、ウェットエッチングすることによりそのポリマー相を選択的に除去する。

【0212】パターン形成材料として、熱分解性ポリマ

一鎖と耐熱性ポリマー鎖（前駆体から転化されたものを含む）を有するブロックコポリマーを用いた場合、膜を熱分解温度以上に加熱することにより、マイクロ相分離構造を構成する熱分解性ポリマー相を揮発させ、そのポリマー相を選択的に除去する。

【0213】これらの方法のうちでは、エネルギー線照射およびウェットエッチングを行う方法または熱分解法が、工程が簡便であり、コストが低く、かつ比較的厚い多孔質構造体を製造できる点で好ましい。

【0214】たとえば、多孔質構造体を構成する難分解性のポリマー鎖と、エネルギー線照射およびエッチングにより除去されるポリマー鎖とを有するブロックコポリマーを用いる。照射するエネルギー線としては、成形体への透過性が高いことから、電子線（ β 線）、X線、 γ 線が好ましい。特に、電子線は分解反応の選択性が高く、分解効率が高く、低コストで照射可能なため最も好ましい。

【0215】多孔質構造体を構成する難分解性のポリマー鎖の例には、ポリスチレン；ポリヒドロスチレンなどのポリスチレン誘導体；ノボラック樹脂；ポリイミド；アクリロニトリルホモポリマーおよびアクリロニトリルと他のビニルポリマーとのコポリマーなどのアクリロニトリル系樹脂；ポリアクリル酸、ポリメチルアクリレート、ポリトリフルオロエチル α -クロロアクリレートなどのポリアクリル酸エステル；フッ化ビニリデンホモポリマーやフッ化ビニリデンと六フッ化プロピレンとのコポリマーなどのフッ化ビニリデン系樹脂；塩化ビニル系樹脂；塩化ビニリデン系樹脂；ポリエーテルケトンやポリエーテルエーテルケトンなどの芳香族ケトン樹脂；ポリスルホン；ポリエーテルスルホンが含まれる。特に、耐久性の点で、アクリロニトリル系樹脂およびフッ化ビニリデン系樹脂が好ましい。

【0216】エネルギー線の照射により主鎖が切断されて除去されるポリマー鎖の例には、ポリプロピレンやポリイソブチレンなどのポリオレフィン；ポリ α -メチルスチレン；ポリメタクリル酸、ポリメチルメタクリレート、ポリトリクロロエチルメタクリレートなどのポリメタクリル酸エステル；ポリメタクリルアミド；ポリブテン-1-スルホン、ポリスチレンスルホン、ポリ2-ブチレンスルホンなどのポリオレフェンスルホン；ポリメチルイソプロピルケトンなどが挙げられる。特に、ポリメタクリル酸エステルにフッ素を導入したポリヘキサフルオロプロピルメタクリレートやポリテトラフルオロプロピルメタクリレート；ポリメタクリル酸エステルの α 位のメチル基を塩素で置換したポリトリフルオロエチル α -クロロアクリレートなどが好ましい。

【0217】電子線を照射する方法を用いる場合には、多孔質構造体を構成するポリマー鎖として、電子線照射によって架橋反応が進行する1,2-ポリブタジエンな

どの二重結合を有するポリマーや、ポリノルボルネンまたはポリシクロヘキサンの誘導体、フッ化ビニリデンと六フッ化プロピレンとのコポリマーなどのフッ化ビニリデン系樹脂を用いることが特に好ましい。

【0218】熱分解性ポリマー鎖と耐熱性ポリマー鎖を有するブロックコポリマーとしては、既述した種々のブロックコポリマーを用いることができる。また、ポリマーからなる多孔質構造体を形成した後、これを焼成してカーボン化し、多孔質カーボン構造体を製造することもできる。

【0219】製造された多孔質構造体は、種々の用途に適用することができる。具体的な用途としては、電気化学セルのセパレーター、中空糸フィルターなどのフィルター、極細繊維や多孔質繊維などがある。

【0220】本発明の他の多孔質構造体の製造方法では、上述したような方法によりブロックコポリマーを含有するパターン形成材料の成形体から多孔質構造体を形成し、多孔質構造体の空孔に無機物質を充填する。この方法はブロックコポリマーまたはグラフトコポリマーのマイクロ相分離構造を転写した空孔を鋳型として、無機物質の構造体を製造する方法である。

【0221】たとえば熱分解性ポリマー鎖と耐熱性ポリマー鎖を有するブロックコポリマーを含有するパターン形成材料を用い、キャスト法またはメルト法により成形体を形成する。次に、必要に応じてアニールを施すことにより、成形体中にマイクロ相分離構造を形成する。その後、熱分解性ポリマー相の熱分解温度以上に加熱することによって熱分解性ポリマー相を選択的に除去して、マイクロ相分離構造の形態を保持した多孔質構造体を形成する。この多孔質構造体の空孔に、めっきまたはCVDにより、金属、金属酸化物などの無機化合物、ダイヤモンドなどのカーボン材料などを充填する。その後、必要に応じて耐熱性ポリマー相を O_2 アッシングなどによって除去し、無機物質の構造体を形成する。さらに、形成された無機物質の構造体を鋳型として転写工程を繰り返す、他の有機物質または無機物質の構造体を形成してもよい。特に耐熱性ポリマー相からなる多孔質構造体は、熱変形など起こしにくい上、 O_2 アッシングなどの方法によって容易に除去できるため優れている。

【0222】この方法では、多孔質構造体の空孔にめっきまたはCVDにより無機物質を充填する。このため、多孔質構造体の表面に開口部が存在し、多孔質構造体中に連続気孔が存在することが好ましい。このような空孔を形成し得るマイクロ相分離構造としては、シリンドー構造、バイコンティニュアス構造、またはラメラ構造が好ましい。特に、シリンドー構造およびバイコンティニュアス構造は、多孔質成形体中で空孔の形状を保持しやすいため優れている。バイコンティニュアス構造のうちO-BDD構造およびジロイド（Gyroid）構造は金属を容易に順応できるため特に好ましい。

【0223】多孔質構造体がマイクロ相分離構造のドメインの大きさと同程度の膜厚を有する薄膜である場合には海島構造を形成してもよい。海島構造の多孔質構造体を鋳型として用いれば、無機物質のドット状パターンを形成することができる。例えば金属などの導電性基板上に海島構造を示す多孔質膜を形成する。このとき、空孔の底部で導電性基板が露出する。基板が露出しない場合には、酸素プラズマで多孔質膜を軽くエッチングすることにより基板を露出させる。導電性基板に通電して電解めっきを行うと、ドット状の金属パターンを形成できる。

【0224】また、親水性のガラス基板上に海島構造を示す多孔質膜を形成し、空孔の底部でガラス表面を露出させる。その後、触媒を加えて無電解めっきを行い、空孔底部から金属を析出させることにより、ドット状の金属パターンを形成できる。

【0225】多孔質構造体に金属、無機化合物、カーボンを充填するには、めっきなどの液相工程やCVDなどの気相工程が用いられる。

【0226】金属を充填するには通常、電解めっきまたは無電解めっきが用いられる。電解めっきは、多孔質構造体に電極を取り付けて行われる。例えば、電極上にパターン形成膜を形成して多孔質化する。この電極をめっき浴に浸漬し、電極に通電することにより、多孔質成形体中に金属を析出させる。この際、多孔質構造体の空孔内部にめっき液が浸透しやすいように、プラズマ処理などして空孔の内表面を親水化処理することが好ましい。

【0227】多孔質構造体に金属または無機化合物の前駆体たとえば有機金属化合物を充填した後、焼成して多孔質構造を揮発させるとともに前駆体を金属や無機化合物に変換してもよい。金属の前駆体としては、有機金属塩、シルセスキオキサンなどが用いられる。これらの前駆体の充填方法としては、電着法、スピンコーティング法、蒸着法、スパッタリング法、含浸法などが用いられる。

【0228】多孔質構造体を製造する場合にも、平面的なパターン形成方法に関連して説明したのと同様に、パターン形成材料からなる成形体の相分離構造を電場によって配向させてもよい。例えば、基板上にパターン形成材料の薄膜を形成し、基板に平行に電圧を印加すると、シリンドー相は基板に平行に配向する。その後、例えばシリンドー相をドライエッチングまたは熱分解により除去すると、基板表面が露出する。露出した基板表面にめっきやCVDによって金属を堆積することにより、線状の金属パターンを形成することができ、例えば微小金属配線として用いることができる。

【0229】例えば、窒化珪素などの絶縁体ウェーハ上に2つの電極を5 μ m程度離して形成する。ウェーハ上にPS-PMMAジブロックコポリマーのPGMEA溶液をスピンコートして、厚さ10nm~1 μ m程度の薄

膜を形成する。2つの電極間に10Vの電圧を印加しながら、230℃で40時間アニールを行う。この間に、ジブロックコポリマーがマイクロ相分離をおこし、電極に対して垂直に配向したシリンドー相が形成される。ジブロックコポリマーのPMMA相をリアクティブイオンエッチングまたはエネルギー線照射により除去する。この結果、電極と垂直にナノメートルオーダーのパターンが形成される。このパターンを鋳型にして、電解めっきまたはスパッタによって金属を埋め込むと極細の金属配線を形成できる。

【0230】パターン形成膜の上下に平行平板電極を設置して電圧を印加すれば、シリンドー相が膜厚方向に配向する。このシリンドー相を除去すれば、アスペクト比が高い細長い空孔が膜厚方向に配向した多孔質膜を形成できる。片方の電極を除去した後にめっき液に浸漬し、残りの電極に通電して電解めっきを行うことにより、直径10~100nm程度の金属の細線が電極に垂直に配向した剣山状のパターンまたは構造体を形成することができる。めっき核となるパラジウムなどを付着させた基板上に、上記と同様の操作により多孔質膜を形成し、無電解めっきによって空孔内に金属を充填してもよい。この際、多孔質膜を溶媒で適度に膨潤させると、多孔質膜の空孔径を縮小させることができる。縮小した空孔を有する多孔質膜を鋳型とすれば、直径が数nm程度の非常に微細な金属細線が電極に垂直に配向した剣山状のパターンまたは構造体を形成できる。同様の方法によって金属酸化物や各種セラミックスの細線なども形成することができる。この構造はフィールド・エミッション・ディスプレイ(FED)のエミッターとして良好に用いることができる。エミッターの用途では、金属細線は金、クロム、イリジウムなどで形成することが好ましく、とくに耐熱性などの点からイリジウムが望ましい。FEDのエミッターを形成する場合、多孔質膜の膜厚は形成する金属配線の長さより厚いことが好ましく、金属配線の平均長さの1.5倍以上、さらに2倍以上が好ましい。これは、空孔内だけでなく、多孔質膜表面にも金属が析出すると、剣山構造のエミッターを形成することが困難になるためである。エミッターのアスペクト比(金属細線の長さ/直径)は、良好な電界放射特性を得るためには10以上、さらに50以上であることが好ましい。例えば、直径3nm、アスペクト比10のエミッターを形成しようとする場合、多孔質膜の膜厚は45nm以上であることが好ましい。

【0231】FEDのエミッターの用途では、多孔質膜が残存しているとガス発生の原因となるので、O₂アッシングなどにより多孔質膜を除去することが好ましい。ただし、多孔質膜を構成するポリマー鎖がポリシルセスキオキサンのようにガス発生の少ない無機物質に変換される場合には、剣山構造を保持できるので、多孔質膜を残すことが好ましい。

10

20

30

40

50

【0232】上記のようにして作製した金属細線をいったん電極から取り外し、これを別に用意した電極上に接着してエミッターとして用いてもよい。この場合、エミッターを接着工程だけで形成できるので製造工程が簡略化される。ただし、金属細線は多くの場合配向しないので、電界放射効率低下する。

【0233】ブロックコポリマーとして電子線照射により主鎖が切断されるポリマー鎖と難分解性のポリマー鎖とを有するものを用いる場合、上述した種々のポリマー鎖の組み合わせを適用できる。しかし、配向特性とエッチングコントラストの観点から、ポリメチルメタクリレート、ポリメチルアクリレート、ポリトリフルオロエチル α -クロロアクリレート、ポリトリクロロエチルメタクリレートなどのポリ(メタ)アクリル酸エステルから選択される分解性のポリマー鎖と、ポリスチレン、ポリヒドロキシスチレン、ポリビニルナフタレンおよびその誘導体から選択される難分解性のポリマー鎖とを有するジブロックコポリマーが好ましい。

【0234】高度に配向したシリンダー構造を形成するには、難分解性ポリマーと分解性ポリマーの分子量比を75:25~67:34と34:67~25:75の範囲にすることが望ましい。67:34~34:67ではシリンダーどうしが融合する可能性がある。75:25もしくは25:75より組成が偏ると連続したシリンダー構造を得ることが困難になる。

【0235】パターン間の間隔は、ブロックコポリマーの分子量に依存し、10nm程度から1 μ m程度までの範囲で設定することができる。10nm程度のサイズのパターンを得る場合には分子量が10000程度、100nm程度のサイズのパターンを得る場合には分子量が10万程度のブロックコポリマーを用いる。分子量が3000を下回るとマイクロ相分離が生じ難くなり、100万を超えると相分離構造の規則性が損なわれるおそれがある。

【0236】本発明の多孔質構造体をリチウム二次電池やエレクトロクロミック素子などの電気化学セルに適用する場合について説明する。図5に電気化学セルの概念図を示す。この電気化学セルは、それぞれ集電体を備えた正極71と負極72との間に、電解質が含浸されたセパレーター73を設けた構造を有する。

【0237】本発明の電気化学セルでは、たとえばセパレーター73として、マイクロ相分離構造を有するブロックコポリマーのうち1つのポリマー相を選択的に除去することにより形成された多孔質構造体からなるものを用いる。セパレーターは、例えばエネルギー線照射によって分解するポリマー鎖と難分解性のポリマー鎖を有するブロックコポリマーを含有するパターン形成材料を用い、以下のようにして製造することができる。まず、パターン形成材料のシートを形成し、マイクロ相分離させる。このシートにエネルギー線を照射して1つのポリマ

ー相の主鎖を分解する。次に、ロール・ツー・ロール工程によって、セパレーターシートを負極と正極との間に挟んでホットプレスなどにより圧着する。圧着した電極とセパレーターシートとの積層体を溶媒で洗浄して、主鎖が分解したポリマー相を除去してセパレーターシートを多孔質化する。この際、減圧するか加熱することによって主鎖が分解したポリマー相を揮発させて除去してもよい。この積層体を十分に乾燥した後、支持電解質などを含有する電解質溶液の液槽に浸漬して、電解質溶液を含浸させる。得られた積層体に引き出し用のリード線などを取り付け、アルミニウムのラミネートフィルムなどで封止して電気化学セルを製造する。

【0238】電子線の加速電圧を十分に高くすれば、セパレーターシートは金属メッシュからなる集電体や電極活物質を透過した電子線で照射される。このため、電極とセパレーターを圧着した後に電子線を照射してセパレーターのポリマー主鎖を分解することもできる。この方法は、圧着によって相分離構造が破壊される可能性が少なくなるため好ましい。

【0239】2つの電極とセパレーターとを圧着させたときに、電極間の間隔を保持するため、パターン形成材料に金属酸化物粒子(シリカ粒子など)からなるスペーサーを混合することが好ましい。金属酸化物粒子の粒径は、電極間の間隔の20~90%程度であることが好ましい。

【0240】洗浄液および電解質溶液をセパレーターまで浸透しやすくするためには、図6に示すように、正極71および負極72が粒子の凝集体のように入り組んだ構造または多孔質構造を有することが好ましい。この場合、多孔質構造体からなるセパレーター73は、これらの電極の空孔に貫入した状態になる。入り組んだ構造の電極は、電極活物質をパターン形成材料からなるバインダーと混合して集電体に塗布することにより作製することができる。このような電極を用いれば、電解質溶液との接触抵抗の増大を防止するとともに液もれを防止できる。

【0241】セパレーターを構成する多孔質構造体は、回転半径10~500nmの単位セルが周期的に配列した回転半径50 μ m以下のドメインが凝集した構造を有することが好ましい。このようなセパレーターは、空孔径がnmオーダーであるため電解質溶液の保持性がよく液もれしにくいという点に、構造的なトラップ(行き止まりの空孔など)が少ないためイオン伝導性にも優れている。特に、バイコンティニュアス構造が転写された連続空孔を有する多孔質構造体が好ましい。バイコンティニュアス構造のうちでも、イオンがトラップされにくいイオン伝導率が高く、膜強度にも優れていることから、OBD構造、ジロイド構造が特に好ましい。空孔径は特に限定されないが、5~200nm、さらに10~100nmが好ましい。空孔径が小さすぎるとイオン伝導が

阻害される。逆に、空孔径が大きすぎると電解質溶液の保持能が低下する。

【0242】セパレーターに含浸される電解質溶液は、無機塩または有機塩を水または極性溶媒に溶解したものでもよいし、常温型溶融塩でもよい。リチウムイオン二次電池の場合、電解質溶液としては、リチウム塩を極性溶媒または常温型溶融塩に溶解したものが用いられる。リチウム塩としては、 LiPF_6 、 LiBF_4 、 LiClO_4 、 LiSCN 、 $\text{Li}_2\text{B}_{10}\text{Cl}_{10}$ 、 LiCF_3CO_2 、リチウムトリフレートなどが用いられる。極性溶媒としてはエチレンカーボネート、プロピレンカーボネート、ジエチルカーボネートなどカーボネート系溶媒； γ -ブチロラクトンなどのラクトン系溶媒；スルホラン、3-メチルスルホランなどのスルホラン系溶媒；1,2-ジメトキシエタン、メチルジグリムなどのエーテル系溶媒などが用いられる。常温型溶融塩としては、1-メチル-3-エチルイミダゾリウムトリフレートなどのイミダゾリウム塩やN-ブチルピリジニウムトリフレートなどのピリジニウム塩が用いられる。

【0243】負極としては、負極活物質（黒鉛、ハードカーボンなど）と、導電性グラファイトと、バインダーポリマー（好ましくはパターン形成材料）との混合物を銅メッシュに塗布したものを用いる。正極としては、正極活物質（コバルト酸リチウムなど）と、導電性グラファイトと、バインダーポリマー（好ましくはパターン形成材料）との混合物をアルミニウムメッシュに塗布したものを用いる。

【0244】本発明の電気化学セルでは、電極がマイクロ相分離構造を有するブロックコポリマーのうち1つのポリマー相を選択的に除去することにより形成された多孔質構造体からなっていることもよい。

【0245】このような多孔質電極は、例えば熱分解性ポリマー鎖と耐熱性ポリマー鎖を有するブロックコポリマーからなる成形体中にマイクロ相分離構造を形成し、熱分解性ポリマー相を熱分解して揮発させることによって空孔を形成して多孔質化することにより形成することができる。成形体を多孔質化する方法としては熱分解のほか、電子線を照射して特定のポリマー相を分解除去する方法、ドライエッチングによって特定のポリマー相を除去する方法などを用いることができる。

【0246】特に、耐熱性ポリマー相にカーボン前駆体ポリマーを用い、多孔質化した耐熱性ポリマー相を焼成することにより多孔質カーボン電極を形成することが好ましい。カーボン前駆体ポリマーの例には、ポリアクリロニトリル、ポリメタクリロニトリル、ポリイミド誘導体、ポリアニリン誘導体、ポリピロール誘導体、ポリチオフェン誘導体、ポリパラフェニレンビニレン誘導体、ポリシクロヘキサジエン誘導体などが挙げられる。

【0247】カーボン前駆体ポリマーと熱分解性ポリマーを有するブロックコポリマーの成形体をアニールして

マイクロ相分離構造を形成する。熱分解性ポリマー相を加熱分解して除去し、残存したカーボン前駆体ポリマーからなる多孔質構造体を形成する。この多孔質構造体を焼成すると、マイクロ相分離構造が転写された多孔質カーボン電極を得ることができる。マイクロ相分離構造がシリンダー構造、ラメラ構造、バイコンティニユアス構造の場合には、連続気孔を含む多孔質カーボン電極が得られる。このような多孔質カーボン電極は、リチウムイオン二次電池のカーボン負極、燃料電池用電極、電気二重層キャパシタ用電極などに好適に用いられる。特に、バイコンティニユアス構造を保持した多孔質カーボン電極は、界面面積や形態保持性の点で優れている。バイコンティニユアス構造のうちでも、OBDD構造またはジロイド(Gyroid)構造が好ましい。

【0248】熱分解性ポリマー鎖とカーボン前駆体に対して親和性の高いポリマー鎖を有するブロックコポリマーとカーボン前駆体との混合物を用いて、マイクロ相分離構造が転写された多孔質構造体を形成してもよい。この多孔質構造体に電子線などのエネルギー線を照射して、カーボン前駆体ポリマー鎖を架橋させることが好ましい。この場合、多孔質構造体を焼成した際に、マイクロ相分離構造が崩壊しにくくなる。また、空気中で加熱処理することによって酸化的に架橋してもよい。

【0249】多孔質構造体体の焼成温度はリチウムイオン二次電池用の負極の場合には500~1500℃、燃料電池用電極や電気二重層キャパシタ用電極の場合には800~3000℃である。多孔質電極の導電性を向上させるためには、2000~3000℃で焼成してグラファイト化を進めることが好ましい。

【0250】多孔質カーボン電極は、カーボン前駆体ポリマー鎖と、焼成によってSiO類似物質を形成するポリマー鎖からなるブロックコポリマーから作製することもできる。SiO類似物質を形成するポリマー鎖としては、側鎖にSi-H基やアルコキシシル基を有するポリシラン類、ポリジアルコキシシロキサンなどの側鎖にアルコキシシル基を有するポリシロキサンなどのポリシロキサン類、シルセスキオキサン類、側鎖または主鎖にPOSS (Polyhedral Oligomeric Silsesquioxane: ポリシロキサンT₈立方体)などのシロキサנקラスタなどを有するポリマー鎖が挙げられる。

【0251】このような多孔質カーボン形成材料を焼成すると、マイクロ相分離構造が保持されたカーボン相とSiO類似物質相とのナノコンボジットが形成される。このナノコンボジットを酸やアルカリ処理などして、SiO相を選択的に分解除去することによってカーボン電極として用いられる多孔質カーボンを得ることができる。この形成方法では、焼成中の熱変形によってナノ空孔がつぶれるのを防止することができる。

【0252】こうして形成された規則的なナノ空孔を有するカーボン電極は、電解質溶液の浸透性が良く、液回

りが良好なためリチウムイオン二次電池、電気二重層キャパシタ、燃料電池などの電気化学セルのカーボン電極として良好に用いることができる。また、空孔の孔径が均一で微細なため、電極の厚さを薄くしても大きな孔など局所的な欠陥構造が生じることがない。このため、燃料電池などの薄型化に有利である。

【0253】OBDD構造またはジロイド(Gyroid)構造などのバイコンティニユアス構造を有する多孔質カーボン電極を作製するには、ブロックコポリマー中の1つのポリマー相の体積分率を20~80%、好ましくは45~75%、より好ましくは55~75%、さらに好ましくは60~70%の範囲にする。特に、OBDD構造の場合には、1つのポリマー相の体積分率を62~67%に設定することが好ましい。OTDD構造はOBDD構造の界面に第3の連続相が形成されたものである。OTDD構造は、3種のポリマー鎖からなるトリブロックコポリマーから形成される。OTDD構造を形成する場合、第3の相の体積分率は40~70%、好ましくは45~55%に設定する。同時に、A相の体積分率/B相の体積分率を、0.7~1.3、好ましくは0.9~1.1、より好ましくは1にする。

【0254】マイクロ相分離構造を有するブロックコポリマーから作製された多孔質カーボン電極は、従来の微粒子を焼結して作製された多孔質構造とは異なる三次元網目構造を有する。マイクロ相分離構造から作製された三次元網目構造は、構成するマイクロドメインの断面の回転半径の $2\sqrt{3}$ 倍と4倍のいずれにも相関距離を持つ。相関距離は、例えばX線小角散乱測定、中性子散乱測定、光散乱測定などによって測定できる。三次元構造体の断面の回転半径の2倍の位置に、マイクロドメイン間の1次の散乱ピークが現れる。従来の微粒子焼結体が表示する三次元網目構造の場合には断面の回転半径の2倍に対して $\sqrt{2}$ と $\sqrt{3}$ の位置に粒子間の高次の散乱ピークが現れる。これに対して、本発明の三次元網目構造の場合には $\sqrt{3}$ と2の位置に高次の散乱ピークが現れる。

【0255】マイクロ相分離構造から作製される三次元網目構造は、従来の微粒子焼結体が表示する三次元網目構造と比較して、規則的で構造欠陥が少ない。こうした規則的な三次元網目構造を示す多孔質電極を二次電池やキャパシタとして用いた場合、優れた充放電特性や繰り返し特性が得られる。また、燃料電池に用いた場合にも、良好な出力特性を得ることができる。なお、ブロックコポリマーやグラフトコポリマーの分子量を変えることによって多孔質成形体の孔径を自由に制御でき、目的に応じた多孔質電極を作製することが可能となる。

【0256】多孔質構造体をポリアニリン、ポリパラフェニレン、ポリチオフェン、ポリピロールなどのホール伝導性または電子伝導性のポリマーで構成すれば、エレクトロクロミック素子などの電気化学素子の電極として用いることができる。これらはリチウムイオン二次電

池、電気二重層キャパシタ、燃料電池などの電極としても用いることができる。

【0257】本発明の多孔質カーボン電極を直接メタノール型の燃料電池する例について説明する。直接メタノール型の燃料電池においては、メタノール浸透層、メタノール気化層、触媒層からなる三層構造のカーボン電極が用いられ、しかも各層のカーボン電極で最適な孔径が異なる。従来のカーボクロスやカーボン粒子塗布膜では、各層で孔径が精密に制御された多層構造のカーボン電極を形成することは困難であった。これに対して、熱分解性ポリマーとカーボン前駆体ポリマーを有するブロックコポリマーから形成される多孔質カーボン電極では、既述したようにポリマーの分子量を調節することによって孔径を精密に制御することができる。したがって、それぞれ孔径の異なる多層構造のカーボン電極も容易に形成することができる。また、このようなカーボン電極中の空孔は非常に均質で大きな孔などの欠陥が生じにくいため薄膜化することができ、ひいてはセル全体を薄型化することができる。

【0258】図7に直接メタノール型燃料電池の概念図を示す。図7に示すように、アノード(燃料ガス)側はそれぞれ多孔質のアノード触媒電極11、燃料気化層12および燃料浸透層13からなる多層構造となっており、カソード(液体燃料)側はそれぞれ多孔質のカソード触媒電極14および保水ガスチャンネル15が積層され、アノード触媒電極11とカソード触媒電極14との間にプロトン伝導体からなる電解質膜16が挟まれている。

【0259】最も外側の燃料浸透層11および保水ガスチャンネル15の孔径は0.1 μ m~10 μ mに設定することが好ましい。孔径が小さすぎると浸透性、透過性が劣り、大きすぎると薄膜化できない。燃料気化層12の孔径は50nm~200nm、アノード触媒電極11およびカソード触媒電極14の孔径は10~100nmに設定することが好ましい。いずれも、孔径が大きすぎると液体状態の燃料が染み込みやすくなり、小さすぎると燃料ガスの透過性が損なわれる。いずれの層でも空孔率は60%以上、さらに70%以上であることが好ましい。燃料気化層12、アノード触媒電極11およびカソード触媒電極14の膜厚は、1~10 μ mに設定することが好ましい。膜厚が薄すぎると燃料ガスなどのクロスオーバーが大きくなり効率が低下する。膜厚が厚すぎるとセル内の物質移動が阻害され、大きな出力電流密度が得られない。電解質膜16には通常のスルホン酸基を有する含フッ素ポリマー、ポリベンズイミダゾール、金属酸化物などが用いられる。

【0260】アノード触媒電極にはPt微粒子など、カソード触媒電極にはRu微粒子などの貴金属微粒子を担持させる。このような微粒子担持多孔質電極は以下のようにして作製することができる。たとえば、ブロックコ

ポリマーに貴金属の塩、錯体などを混合し、マイクロ相分離構造を形成した後、多孔質化する際にホルマリンなどの還元剤を作用させたり、水素または不活性ガス雰囲気下などで焼成することにより、貴金属微粒子を生成させる。

【0261】また、金属微粒子を包み込んだA-Bブロックコポリマーと、A-Bブロックコポリマーとの混合物からなる膜を形成して、マイクロ相分離構造させた後に、多孔質化してもよい。この方法では、マイクロ相分離構造を形成したときに、ポリマーで被覆された金属微粒子をマイクロ相分離構造を形成するAポリマー相とBポリマー相の界面に偏析させることができる。この構造体を多孔質化すると、貴金属微粒子を残存したポリマー相の表面に偏在させることができる。こうした触媒電極は比表面積が大きく、触媒の密度が高く一定のため、高い触媒能を発揮することができる。

【0262】本発明において、多孔質カーボン構造体は以下に示す方法によっても製造することができる。この方法は、熱硬化性樹脂の前駆体、界面活性剤、水および油を混合してマイクロエマルジョンを調製する工程と、マイクロエマルジョン中に分散したコロイド粒子中の熱硬化性樹脂の前駆体を硬化させる工程と、コロイド粒子から界面活性剤、水および油を除去して熱硬化性樹脂硬化物の多孔質構造体を形成する工程と、多孔質構造体をカーボン化して多孔質カーボン構造体を形成する工程を有する。この方法では、界面活性剤によって形成される相分離構造を鋳型として、規則的に配列された空孔を含む多孔質カーボン構造体を形成する。

【0263】熱硬化性樹脂の前駆体（カーボン前駆体）としては、フェノール誘導体、レゾルシノール誘導体、フルフリルアルコールなどが用いられる。必要に応じて三塩化チタンやホウ酸などの架橋剤を添加してもよい。油としては、イソオクタン、ヘキサン、石油エーテルなどの疎水性溶媒が用いられる。

【0264】界面活性剤の例には、ポリプロピレンオキシドとポリエチレンオキシドとのブロックコポリマーのような親水性ポリマー鎖と疎水性ポリマー鎖とからなるブロックコポリマーまたはグラフトコポリマー；ポリオキシエチレンラウリルエーテルのような末端に長鎖アルキル基を導入したポリエチレンオキシド；ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウムなどの長鎖アルキル鎖末端にスルホン酸塩、リン酸塩、カルボン酸塩などを導入したアニオン性界面活性剤；セチルトリメチルアンモニウムクロライド、セチルジメチルベンジルアンモニウムクロライド、セチルピリジニウムブロマイドのような長鎖アンモニウム塩、長鎖ピリジニウム塩、長鎖イミダゾリウム塩などのカチオン性界面活性剤；フッ素系界面活性剤などが含まれる。

【0265】マイクロエマルジョン中に分散したコロイド粒子中では、熱硬化性樹脂の前駆体と界面活性剤との

相分離構造が形成される。この相分離構造は数十nm～数十μmと比較的大きなサイズを有し、ドット状、ラメラ状、シリンダー状もしくは三次元網目状の構造またはこれらの複合構造を形成することができる。したがって、コロイド粒子中の熱硬化性樹脂の前駆体を硬化させ、コロイド粒子から界面活性剤、水および油を除去して熱硬化性樹脂硬化物の多孔質構造体を形成し、多孔質構造体をカーボン化すると、比較的大きな空孔を有する多孔質カーボン構造体を製造することができる。

【0266】また、界面活性剤を用いて形成される比較的大きな相分離構造と、上述したサブナノメートル程度のマイクロ相分離構造とを組み合わせれば、サブナノメートルから数十μmまでの範囲で階層的に構造が制御された多孔質カーボン構造体を形成することができる。典型的には数十μmの球状粒子に数μmの空孔が形成され、さらに数十nm以下の空孔を有する多孔質カーボン構造体が得られる。このような多孔質カーボン構造体をリチウムイオン二次電池や電気二重層キャパシタに適用した場合、サブナノメートルのナノ空孔はリチウムの吸蔵サイトやイオンの吸着サイトとして機能し、それ以上のサイズの空孔は電解質溶液を良好に浸透させる機能を有する。したがって、充放電の繰り返し特性や出力電流密度などを向上させることができる。

【0267】上記の方法において、界面活性剤としてカーボン前駆体を用いるとともに金属酸化物ゲルを添加してマイクロエマルジョンを調製し、溶媒を除去することによって界面活性剤と金属酸化物ゲルの複合体を形成し、この複合体を焼成してカーボンと金属酸化物ゲルとからなる複合体を形成することもできる。この方法は、金属酸化物ゲルによってカーボンのナノ空孔が良好に保持されるという利点がある。必要に応じて、酸またはアルカリによって金属酸化物ゲルを除去してもよい。

【0268】上記の方法において、界面活性剤として長鎖アルキル基からなる疎水基を有する低分子界面活性剤を用いると、サブナノメートル～数nm程度の孔径の揃ったシリンダー状のナノ空孔がハニカム状に配列された、多孔質カーボン構造体を製造することができる。空孔の平均孔径は0.1～10nm、さらに0.3～5nmであることが好ましい。低分子界面活性剤の例には、ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウムなどの長鎖アルキル鎖の末端にスルホン酸塩、リン酸塩、カルボン酸塩などを導入したアニオン性界面活性剤；セチルトリメチルアンモニウムクロライド、セチルジメチルベンジルアンモニウムクロライド、セチルピリジニウムブロマイドなどの長鎖アンモニウム塩、長鎖ピリジニウム塩、長鎖イミダゾリウム塩などのカチオン性界面活性剤などが含まれる。ハニカム状多孔質カーボンをリチウムイオン二次電池のカーボン負極として用いた場合、ナノ空孔に効率的にリチウムが吸蔵されるために高容量化を実現できる。ハニカム状多孔質カーボンを電気二重層キャパシタ

のカーボン電極として用いる場合、ナノ空孔径を電解質のイオン半径と同程度に形成することによって容量を増大できる。ハニカム状多孔質カーボンは水素などのガスの吸蔵能も高い。

【0269】上記の方法において、界面活性剤として長鎖アルキル基を2つ以上有するものを用いると、繊維状または針状のカーボン構造体を作製できる。このようなカーボン構造体は、ガス吸蔵材料、または導電性付与もしくは強化用のフィラーなどとして用いることができる。針状カーボンはFEDのエミッターに好適に用いることができる。

【0270】上記の方法において、カーボン前駆体としてペリレン誘導体を用いると、針状カーボンまたはハニカム状多孔質カーボンを作製できる。ペリレン誘導体の例には、末端にイオン性基もしくはヒドロキシル基、カルボキシル基、スルホン酸基などの親水性基を有する長鎖アルキル基、またはオリゴエチレンオキシド基などのポリエーテル基を導入した9、10-二置換ペリレンイミドなどが含まれる。ペリレン誘導体を用いると、ペリレン骨格が形成するカラムと長鎖アルキル基やポリエーテル基などの置換基のカラムとが交互に配置された構造が形成される。この構造体を焼成すると、置換基のカラムが選択的に揮発し、針状カーボンまたはハニカム状多孔質カーボンが得られる。この方法では、シリカゾルなどの金属酸化物ゾルを共存させてもよい。液相中において界面活性剤の存在下でカーボン前駆体のナノ構造を形成する場合、超臨界乾燥を行うと乾燥中にナノ構造が破壊されないため好ましい。

【0271】本発明の多孔質構造体をシート状または中空糸状の精密フィルターに適用する場合について説明する。このようなフィルターは、例えば以下のようにして製造することができる。まず、エネルギー線照射によって分解するポリマー鎖を有するブロックコポリマーからなるパターン形成材料を用い、キャスト法または口金などを利用した溶融押出法によってシートまたは中空糸を作製する。エネルギー線照射によって分解するホモポリマーからなるチューブの表面に、パターン形成材料をディップコーティングしてもよい。その後、必要に応じてアニールすることにより膜中に相分離構造を形成する。この相分離構造は、シリンドラー構造、バイコンティニュアス構造などの連続相構造を有するものが好ましく、特に膜強度に優れたバイコンティニュアス構造が好ましい。バイコンティニュアス構造にはOBDD構造、ジロイド構造、T-サーフェス構造、ラメラカテナイド構造などがある。流動抵抗の小さなOBDD構造、ジロイド構造が特に好ましい。このように相分離構造を形成したシートまたは中空糸に電子線を照射して相分離構造の1つのポリマー相を分解する。その後、シートまたは中空糸をエッチングして、シート状または中空糸状のフィルターを製造する。

【0272】本発明のパターン形成材料から形成されたフィルターを構成する多孔質構造体は、回転半径10～500nmの単位セルからなる周期的な多孔質構造を有する回転半径50μm以下のドメインが凝集した構造を有することが好ましい。周期的な多孔質構造のなかでもバイコンティニュアス相分離構造の少なくとも1相が除去された連続空孔を有するものが好ましく、OBDD構造またはジロイド構造の少なくとも1相が除去された多孔質構造体が特に好ましい。空孔径は特に限定されないが、5～200nm、さらに10～50nmであることが好ましい。空孔径が小さすぎると流動抵抗が大きくなり、フィルターとして実用的に使用できない。空孔径が大きすぎると空孔径分布のばらつきも大きくなり、やはりフィルターとして実用的に使用できない。

【0273】本発明に係るフィルターは非対称構造を有することがより好ましい。具体的には、比較的膜厚が厚く空孔径の大きな多孔質膜上に、本発明のパターン形成材料を用いて膜厚が薄いフィルター層を形成した非対称膜とするのがよい。このような非対称構造では、機械的強度の向上と、流動抵抗の軽減を両立させることができる。膜厚が厚くて空孔径の大きな多孔質膜は、以下のようにして形成することができる。例えば本発明のパターン形成材料を構成する各ポリマー鎖とそれぞれ同じ構造を有するホモポリマーの混合物を用いて、シートまたは中空糸を作製し、少なくとも1種のホモポリマーを除去することにより多孔質膜を作製する。ホモポリマーを除去するには、単なる溶媒抽出；RIEによる選択エッチング；電子線などのエネルギー線照射とそれに引き続く溶媒抽出や熱分解揮発などの方法を用いることができる。その後、この多孔質膜の表面に、ディップコーティングにより本発明に係るパターン形成材料を形成する。その後、上述したのと同様な方法を用いて、非対称構造を有するシート状または中空糸状のフィルターを製造する。

【0274】また、ホモポリマーの混合物からなるチューブの表面に、ディップコーティングによりパターン形成材料を形成した後、エネルギー線照射およびエッチングにより、比較的膜厚が厚く0.5～5μm程度の空孔径の大きな多孔質膜と膜厚が薄いフィルター層を同時に形成して非対称構造としてもよく、透過速度を向上させる上で非常に有効である。

【0275】本発明のフィルターは、ろ過膜、透析膜、気体分離膜、逆浸透膜、限外ろ過膜、精密ろ過膜、血液浄化膜として好適に使用できる。なお、これらの用途に対しては、多くの場合フィルターモジュールの形態で用いられる。

【0276】本発明の多孔質構造体を太さ10～100nmのナノメーターオーダーの極細繊維やナノメーターオーダーの空孔を有する多孔質繊維に適用する場合について説明する。このような極細繊維や多孔質繊維は、例

えば以下のようにして製造することができる。まず、エネルギー線照射によって分解するポリマー鎖を有するブロックコポリマーからなるパターン形成材料を用い、口金などを利用した溶融押出法によって10～100 μ m径の前駆体繊維を作製する。前駆体繊維を織って織物にしてもよい。その後、必要に応じてアニールすることにより繊維中に相分離構造を形成する。この相分離構造は、海島構造、シリンダー構造、ラメラ構造、バイコンティニユアス構造などの連続相構造を有するものが好ましい。このように相分離構造を形成した前駆体繊維または織物にエネルギー線、特に電子線、 γ 線またはX線を照射して相分離構造の1相を分解した後にエッチングして、極細繊維や多孔質繊維を製造する。

【0277】パターン形成材料の相分離構造と、作製される極細繊維や多孔質繊維との関係は以下になる。海島構造では繊維内に独立空洞を有する多孔質繊維が形成される。シリンダー構造では直径10～200nm程度のナノメーターオーダーの太さの極細繊維が形成できる。ラメラ構造では厚さ10～200nm程度の薄片状の極細繊維が形成される。バイコンティニユアス構造では10～200nm程度の大きさの単位セルが周期的に配列した多孔質繊維が形成される。

【0278】このような極細繊維や多孔質繊維には、既述した可塑剤、酸化防止剤、光劣化防止剤、着色剤（染料、顔料）、帯電防止剤、導電剤、潤滑剤、離型剤、難燃剤、難燃助剤などを含有させてもよい。

【0279】本発明の極細繊維、多孔質繊維またはこれらの繊維から作製した織物は、表面積が大きいので、各種フィルター、細菌などの担持媒体、脱臭材、吸着材、拭拭材、撈水材などに用いることができる。また、本発明の繊維から作製した織物は、従来の織物にない風合いや肌触りを持つ。

【0280】本発明では、大容量のキャパシタを作製することもできる。この方法は、金属微粒子を包み込んだポリマーとブロックコポリマーまたはグラフトコポリマーとの混合物からなる膜を形成する工程と、前記膜をマイクロ相分離させてラメラ構造を形成し、ポリマーで被覆された金属微粒子をラメラ構造の各ポリマー層の中心部に偏析させる工程と、前記金属微粒子を凝集させ、ラメラ構造の各ポリマー層の中心部に金属層を形成する工程とを有する。

【0281】この方法を図8(A)～(C)を参照して説明する。この図において、21はA-Bブロックコポリマー、22はAまたはBホモポリマー、23は金属微粒子を示す。まず、A-Bブロックコポリマーと、金属微粒子を包み込んだAポリマーと、金属微粒子を包み込んだBポリマーと混合する。ブロックポリマーは、ラメラ構造が得られるように、組成比が70:30～30:70、より好ましくは55:45～45:55の範囲のものを用いる。この材料を溶媒に溶解し、ゆっくりとキ

ャストする。溶媒はTHF、アセトン、トルエンなど沸点の低い溶媒が好ましい。キャストした膜の表面を平坦化し、膜厚が0.1～1mm程度になるようにローラーで延伸する。これを第1の膜とする。

【0282】また、Aホモポリマーと金属微粒子を包み込んだAポリマーとの混合物を溶媒に溶解し、キャスト膜を作製する。これを第2の膜とする。同様に、Bホモポリマーと金属微粒子を包み込んだBポリマーとの混合物を溶媒に溶解し、キャスト膜を作製する。これを第3の膜とする。

【0283】第2の膜、第1の膜、および第3の膜を順で重ね、オープン中でアニールする。マイクロ相分離によりラメラ構造が形成され、Aポリマーで被覆された金属微粒子はA相に、Bポリマーで被覆された金属微粒子はB相にそれぞれ偏析し、金属微粒子はラメラ構造の各ポリマー層の中心部に位置する。次に、温度を上げて、金属微粒子を覆っているポリマーの主鎖が解け、金属微粒子が凝集して連続した金属層が形成される。実際には、このアニールの間に、2つの金属微粒子の移動と凝集が同時に起こっていると考えられる。作製された膜の両面に金属薄膜をスパッタして電極とし、膜の任意の大きさに切断する。

【0284】この方法では、間隔が均一な層状構造を容易に形成できる。ブロックポリマーの相分離を用いているため、アニールのみより多数の層が交互に積層したラメラ構造を自己組織的に作製できる。このとき、相分離構造によってできた層の中心に金属を配置することができる。また、層状構造のため、金属層が短絡することがない。この方法では、キャパシタの対向する電極間の距離を非常に短くでき、しかも等間隔に保持できる。このため、小さな体積の中に大きな電荷を蓄積することができる、従来のキャパシタに比べて非常に高い性能を示す。

【0285】

【実施例】以下に本発明を実施例に基づいて具体的に説明する。ただし、本発明はこれらの実施例のみに限定されない。

【0286】[合成例]リビングアニオン重合法によりポリスチレン(PS)-ポリメタクリル酸メチル(PMA)のジブロックコポリマー(1)を合成した。それぞれスチレンモノマーおよびメタクリル酸メチルモノマーに、モルキュラーシーブスと活性アルミナを投入して2日間放置し、水分と禁止剤を取り除いた。これらのモノマーを減圧蒸留した後、雰囲気アルゴン置換した。反応溶媒としては脱水THF(和光純薬製)を用意し、脱水剤として金属ナトリウムを入れて2日間還流を行った。重合開始剤としてsec-ブチルリチウム(関東化学製)を用いた。

【0287】重合装置として加圧反応器(耐圧ガラス社製)を用いた。反応中は4気圧のアルゴン加圧雰囲気と

10

20

30

40

50

し、反応系の内部に外気が入らないように細心の注意を払った。反応器にアルゴンを流しながら、脱水THFと重合開始剤を投入した。次に、反応系をドライアイス・エタノールで -78°C に冷却した。この反応系にスチレンモノマーを少量加えた。反応溶液が橙色を呈するのを確認した後、30分間反応を継続した。反応溶液を少量抜き出してゲルパーミエーションクロマトグラフィー(GPC)により分子量を測定し、測定された分子量に基づいて所望の分子量を有するポリスチレンのブロックを得るのに必要なスチレンモノマーの追加量を計算した。この計算に基づいてスチレンモノマーを追加して30分間反応させた。反応溶液を少量抜き出し、GPCにより所望の分子量が得られたことを確認した。次いで、少量の1, 1'-ジフェニルエチレンを添加した後、所望の分子量を有するポリメタクリル酸メチルのブロックを得るのに必要な量のメタクリル酸メチルモノマーを滴下して30分間反応させた。反応溶液を少量抜き出し、GPCにより所望の分子量が得られたことを確認した。メタノールを少量滴下して反応を停止させた後、反応器を開放した。反応液をメタノール中に滴下して再沈し、ろ過した後、乾燥してジブロックコポリマー(1)を得た。

【0288】ジブロックコポリマー(1)を構成する各ブロックの分子量は、ポリスチレンが65000、ポリメタクリル酸メチルが13200であった。また、分子量分布(M_w/M_n)は1.04であった。

【0289】以下の実施例では、ジブロックコポリマー(1)以外のPS-PMMAのジブロックコポリマーを使用する場合があるが、これらのジブロックコポリマーはスチレンモノマーおよびメタクリル酸メチルモノマーの使用量を変えた以外は上記合成例と全く同様にリビングアニオン重合法により合成されている。

【0290】[実施例1] 2重量%のジブロックコポリマー(1)をプロピレングリコールモノエチルエーテルアセテート(PGMEA)に溶解し、この溶液をろ過した後、3インチ径のSiO₂基板上に2500rpmでスピコートした。基板を 110°C で90秒間加熱して溶媒を気化させた。その後、基板をオープンに入れ、窒素雰囲気中において 210°C で10分、続いて 135°C で10時間アニールを行った。 210°C はアクリルの分解が始まる直前の温度であり、短時間のアニールで膜が平坦化されてスピコート後の履歴を消し去ることができる。また、 135°C 程度の温度でアニールするとジブロックコポリマーのマイクロ相分離が効率よく進行してマイクロ相分離膜が形成される。

【0291】この試料に対して、CF₄、0.01torr、進行波150W、反射波30Wの条件でリアクティブイオンエッチング(RIE)を行った。このエッチング条件では、マイクロ相分離膜を構成するPSとPMMAとのエッチング速度が1:4以上になり、PMMAが

選択的にエッチングされ、さらに残存したPSのパターンをマスクとして露出した下地がエッチングされる。その後、この試料に対して、O₂、0.01torr、進行波150W、反射波30Wの条件でアッシングを行い、有機物(PSからなるマスク)を除去した。

【0292】この結果、3インチ径のSiO₂基板の全面に、直径12nm、深さ15nmの孔が1平方 μm あたり約700個程度の密度でほぼ等間隔に形成されていた。この基板は、ハードディスク用の基板などに用いることができる。

【0293】また、ジブロックコポリマー(1)に対して可塑剤として10重量%のジオクチルフタレートを添加し、熱処理条件を 210°C で10分、続いて 135°C で1時間とした以外は上記と同様にしてマイクロ相分離膜を形成し、上記と同一の条件でRIEを行った。この結果、基板に上記と同様な孔のパターンを形成できた。このようにジブロックコポリマーに可塑剤を添加することによって熱処理時間を大幅に短縮することができた。

【0294】[実施例2] 実施例1と同様の方法で、ガラス基板上にマイクロ相分離膜を形成した。このマイクロ相分離膜に50kVの加速電圧、 $100\mu\text{C}/\text{cm}^2$ の照射量で電子線を一括全面照射し、PMMAの主鎖を切断した。このマイクロ相分離膜を電子線レジスト用の現像液(MIBKとIPAの3:7混合溶液)で60秒間現像した後、IPAでリンスして、電子線により主鎖が切断されたPMMAを除去した。次に、残存したPSを主成分とするパターンをマスクとして、基板をフッ酸で1分間エッチングした。その後、アセトン中で超音波洗浄を行い、残存したマスクを除去した。

【0295】この結果、ガラス基板の全面に、直径15nm、深さ12nmの孔が1平方 μm あたり約700個程度の密度でほぼ等間隔に形成されていた。このように、この方法を用いると全ての工程を湿式で実施することができる。この基板も、実施例1の場合と同様に、ハードディスク用の基板などに用いることができる。

【0296】電子線を照射する代わりに照射量 $1\text{J}/\text{cm}^2$ で波長0.154nmのX線を照射した場合は同様にしてパターン形成を行ったところ、やはりガラス基板の全面に直径15nm、深さ12nmの孔を1平方 μm あたり約700個程度の密度でほぼ等間隔に形成することができた。

【0297】[実施例3] ジブロックコポリマー(2)(ポリスチレン: $M_w=10600$ 、ポリメタクリル酸メチル: $M_w=35800$ 、 $M_w/M_n=1.07$)を用い、実施例1と同様の方法で、3インチ径の基板上に形成した磁性膜上にマイクロ相分離膜を形成した。このマイクロ相分離膜に電子線を照射してPMMAの主鎖を切断した。このマイクロ相分離膜を電子線レジスト用の現像液で現像し、電子線により主鎖が切断されたPMMAを除去した。次に、残存したPSを主成分とするパターンを

10

20

30

40

50

マスクとして、磁性膜を塩酸で1分間エッチングした。その後、アセトン中で超音波洗浄を行い、残存したマスクを除去した。

【0298】この結果、基板の全面に直径15nm、高さ12nmの突起状の磁性膜が1平方 μ mあたり約650個程度の密度でほぼ等間隔に形成されていた。この方法を用いると、磁性膜を湿式法で直接加工して島状に残すことができる。

【0299】[実施例4] 石英基板上に、下層パターン転写膜として厚さ500nmのポリスチレン膜をスピコートし、その上に上層パターン転写膜として厚さ10nmのアルミニウム膜を蒸着した。このアルミニウム膜上に、ジブロックコポリマー(3)(ポリスチレン: Mw=144600、ポリメタクリル酸メチル: Mw=70700、Mw/Mn=1.07)を80nmの厚さにスピコートした。次いで、実施例1と同様にアニールを行い、マイクロ相分離膜を形成した。

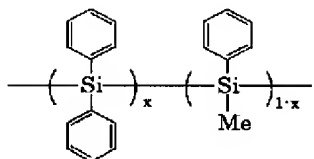
【0300】この試料に対して、CF₄、0.01Torr、進行波150W、反射波30Wの条件でRIEを行い、マイクロ相分離膜のPMMAを選択的にエッチングし、さらに残存したPSのパターンをマスクとしてアルミニウム膜をエッチングした。その後、この試料に対して、O₂、0.01torr、進行波150W、反射波30Wの条件でアッシングを行い、残存したPSからなるマスク、およびアルミニウム膜がエッチングされた部分で露出しているポリスチレン膜を除去した。この試料に対して、再びCF₄、0.01torr、進行波150W、反射波30Wの条件でRIEを行い、上層のアルミニウム膜、および露出している石英基板をエッチングした。この試料に対して、再びO₂、0.01torr、進行波150W、反射波30Wの条件でアッシングを行い、残存したポリスチレン膜をエッチングした。

【0301】この結果、石英基板の全面に、直径110nm、深さ1200nmという非常にアスペクト比の高い孔が1平方 μ mあたり35個の密度で形成された。

【0302】[実施例5] シリコンウェーハ上に膜厚500nmのSiO₂膜を形成した。SiO₂膜上に下記化学式で示されるポリシラン(Mw=12000、x=0.4)のトルエン溶液を塗布し、ベークして膜厚100nmのポリシランからなるパターン転写膜を形成した。

【0303】

【化12】



【0304】このパターン転写膜上に、ジブロックコポリマー(4)(ポリスチレン: Mw=12000、ポリメタクリル酸メチル: Mw=28000)を塗布し、90℃で2分間ベークして厚さ40nmのマイクロ相分離膜を形成した。

【0305】この試料に対して、CF₄、0.01Torr、進行波150W、反射波30Wの条件でRIEを行い、マイクロ相分離膜のPMMAを選択的にエッチングした。次に、残存したPSのパターンをマスクとして、HBr流量50sccm、真空度80mTorr、励起電力200Wの条件でポリシラン膜をエッチングしてパターンを転写した。残存したポリシラン膜の上部にはPSからなるマスクが残っており、十分なエッチング速度比を持つことがわかった。次に、ポリシラン膜パターンをマスクとして、C₄F₈流量50sccm、CO流量10sccm、Ar流量100sccm、O₂流量3sccm、真空度10mTorr、励起電力200Wの条件でSiO₂膜をエッチングしてパターンを転写した。残存したSiO₂膜上にはポリシラン膜が残っており、十分なエッチング耐性を持つことがわかった。残ったポリシラン膜は有機アルカリ水溶液または希フッ酸溶液で簡単に剥離することができた。

【0306】[実施例6] フィールド・エミッション・ディスプレイ(FED)の基板となる10インチ径のガラス基板上に金電極を蒸着し、その上に下層パターン転写膜としてSiO膜を全面に塗布し、さらにその上に上層パターン転写膜としてアルミニウム膜を20nmの厚さに蒸着した。次に、ジブロックコポリマー(5)(ポリスチレン: Mw=127700、ポリメタクリル酸メチル: Mw=1103000、Mw/Mn=1.30)と、ポリスチレンホモポリマー(Mw=45000、Mw/Mn=1.07)とを、重量比21:79でブレンドし、固形分が5重量%となるようにエチルセロソルブアセテート(ECA)に溶解した後、ろ過した。この溶液をアルミニウム膜上にスピコートして110℃で乾燥させ、膜厚970nmのポリマー膜を形成した。実施例1と同様に、基板をオープンに入れ、窒素雰囲気中において、210℃で10分、続いて135℃で10時間アニールを行い、マイクロ相分離膜を形成した。

【0307】この試料に対して、CF₄、0.01torr、進行波150W、反射波30Wの条件でRIEを行い、マイクロ相分離膜のPMMAを選択的にエッチングし、さらに残存したPSのパターンをマスクとして下地のアルミニウム膜をエッチングしてパターンを転写した。PSのパターンおよびアルミニウム膜のパターンをマスクとして、露出したSiO膜をフッ酸によりエッチングしてパターンを転写した。アルミニウム膜のパターンはPSのパターンで保護されているため損傷は受けない。その後、O₂アッシャーでアッシングを行い、残存

したPSのパターンを除去した。

【0308】この結果、基板上に直径約840nmの孔を300 μ m \times 100 μ mの画素あたり、約23000個形成することができた。孔の大きさの分布は $\pm 10\%$ 以内とそろっていた。これは、ジブロックコポリマーの分子量がそろっていることによる効果である。また、マスクとして用いたポリマー膜中ではスチレンホモポリマーの海の中にジブロックコポリマーが存在しているため、形成された孔の配置はランダムになっていた。このため、ディスプレイの用途では、電極の規則的な配置に起因する干渉縞の発生を防止するのに有利である。

【0309】本実施例の方法で形成した構造は、フィールド・エミッション・ディスプレイ(FED)だけでなく、ポーラス・ゲート・トランジスタ・ディスプレイなどのゲート電極に適用することもできる。

【0310】また、ジブロックコポリマーとポリスチレンホモポリマーとの混合物に対して可塑剤として10重量%のジオクチルフタレートを添加して、熱処理条件を210 $^{\circ}$ Cで10分、続いて135 $^{\circ}$ Cで1時間とした以外は上記と同様にしてマイクロ相分離膜を形成し、上記と同様の条件でRIEを行った。この結果、基板上に上記と同様な孔のパターンを形成できた。このように可塑剤を添加することによって熱処理時間を大幅に短縮することができた。

【0311】[実施例7] 10重量%のジブロックコポリマー(6)(ポリスチレンMw=135000、PMMA:Mw=61000、Mw/Mn=1.10)をTHFに溶解した溶液をテフロンシャーレに満たし、デシケター内で14日間かけてゆっくり乾燥させ、フィルムを形成した。このフィルムの厚さは0.2mmであった。このフィルムをさらに3日間真空乾燥させた。このフィルムから超薄膜を切り出し、透過型電子顕微鏡で観察した。その結果、PS相およびPMMA相がそれぞれ連続した3次元のバイコンティニュアス構造が形成されていることが確認された。

【0312】このフィルムに加速電圧2MV、10kGyの照射量で電子線を照射し、IPAを添加してPSの溶解性を低下させた電子線レジスト用の現像液で現像した後、真空乾燥させた。このフィルムから超薄膜を切り出し、再び透過型電子顕微鏡で観察した。その結果、PMMA相が除去され、PS相がスポンジ状に連続した構造が観察された。この構造は、最初に観察された3次元のバイコンティニュアス構造とほぼ同等であることが確認された。

【0313】このフィルムは、ナノメートルオーダーの規則正しい連続空孔を介して3次元的に連続したPS相により構成されている。このような構造は、ポリマーバッテリーやキャパシタのセパレーターなどに適用することができる。

【0314】[実施例8] 1重量%のジブロックコポリ

マー(1)を塩化メチレンに溶解してろ過した後、ポリマー重量の1重量%のテトラブチルアンモニウム・ヘキサクロロプラチネート(IV)を加えた。この溶液を3インチ径のSiO基板上にキャストして厚さ20nmの膜を形成した。基板を110 $^{\circ}$ Cで90秒間加熱して溶媒を気化させた。その後、基板をオープンに入れ、窒素雰囲気中において、150 $^{\circ}$ Cで3時間アニールを行い、マイクロ相分離膜を形成した。このとき、PMMA中にテトラブチルアンモニウム・ヘキサクロロプラチネート(IV)が偏析する。このマイクロ相分離膜をホルムアルデヒド還元液でリンスした後、再び200 $^{\circ}$ Cで1時間アニールして、テトラブチルアンモニウム・ヘキサクロロプラチネート(IV)を白金に還元した。

【0315】この試料に対して、CF₄、0.01torr、進行波150W、反射波30Wの条件でRIEを行い、PMMAを選択的にエッチングし、さらに残存したPSのパターンをマスクとして下地のSiO基板をエッチングした。その後、O₂、0.01torr、進行波150W、反射波30Wの条件でアッシングを行い、残存したPSマスクを除去した。

【0316】この結果、3インチ径のSiO基板の全面に、直径15nm、深さ10nmの孔が1平方 μ mあたり約2000個程度の密度でほぼ等間隔に形成され、さらに孔の底部に白金粒子が沈着していた。この基板を用いれば、孔の底部に沈着した白金を核にしてたとえば磁性体を成長させることができるので、ハードディスク用の基板に適用できる。

【0317】[実施例9] 1重量%のジブロックコポリマー(1)をDMFに溶解してろ過した後、ポリマー重量の1重量%のテトラブチルアンモニウム・ヘキサクロロプラチネート(IV)を溶解したDMF溶液を加えて均一化した。この溶液に、水素化ホウ酸ナトリウムのDMF溶液を加えて、テトラブチルアンモニウム・ヘキサクロロプラチネート(IV)を還元し、平均粒径4nmの白金微粒子を析出させた。この溶液を3インチ径のSiO基板上にスピコートして厚さ25nmの膜を形成した。基板を110 $^{\circ}$ Cで90秒間加熱して溶媒を気化させた。その後、基板をオープンに入れ、窒素雰囲気中において、200 $^{\circ}$ Cで3時間アニールを行い、マイクロ相分離膜を形成した。このとき、PMMA中に白金微粒子が偏析する。

【0318】この試料に対して、CF₄、0.01torr、進行波150W、反射波30Wの条件でRIEを行い、PMMAを選択的にエッチングし、さらに残存したPSのパターンをマスクとして下地のSiO基板をエッチングした。その後、O₂、0.01torr、進行波150W、反射波30Wの条件でアッシングを行い、残存したPSマスクを除去した。

【0319】この結果、3インチ径のSiO基板の全面に、直径17nm、深さ10nmの孔が1平方 μ mあた

10

20

30

40

50

り約2000個程度の密度でほぼ等間隔に形成され、さらに孔の底部に白金粒子が沈着していた。この基板を用いれば、孔の底部に沈着した白金を核にしてたとえば磁性体を成長させることができるので、ハードディスク用の基板に適用できる。

【0320】[実施例10] 1重量%のジブロックコポリマー(1)を塩化メチレンに溶解してろ過した後、ポリマー重量の1重量%のテトラブロモ金(III)セチルピリジニウム塩を加えた。この溶液を3インチ径のSiO₂基板上にキャストして厚さ20nmの膜を形成した。基板を110℃で90秒間加熱して溶媒を気化させた。その後、基板をオープンに入れ、窒素雰囲気中において、100℃から200℃まで3時間かけ昇温してアニールを行い、マイクロ相分離膜を形成した。このアニールにより、テトラブロモ金(III)セチルピリジニウム塩が還元されて金微粒子が析出する。このとき、PMMA中に金微粒子が偏析する。

【0321】この試料に対して、CF₄、0.01torr、進行波150W、反射波30Wの条件でRIEを行い、PMMAを選択的にエッチングし、さらに残存したPSのパターンをマスクとして下地のSiO₂基板をエッチングした。その後、O₂、0.01torr、進行波150W、反射波30Wの条件でアッシングを行い、残存したPSマスクを除去した。

【0322】この結果、3インチ径のSiO₂基板の全面に、直径15nm、深さ10nmの孔が1平方μmあたり約2000個程度の密度でほぼ等間隔に形成され、さらに孔の底部に金粒子が沈着していた。同様な方法により白金微粒子の生成も可能であった。この基板を用いれば、孔の底部に沈着した白金など核にしてたとえば磁性体を成長させることができるので、ハードディスク用の基板に適用できる。

【0323】[実施例11] 2種のテレケリックポリマーとして化学式(11a)で示されるカルボキシル基末端ポリスチレン(Mw=83000、Mw/Mn=1.08)と化学式(11b)で示されるアミノ基末端ポリメチルメタクリレート(Mw=19600、Mw/Mn=1.03)とを等モルずつ混合し、合計で2重量%となるようにPGMEAに溶解した。この溶液中で、ポリスチレンとPMMAとを反応させてジブロックコポリマーを生成させた。この溶液をろ過した後、3インチ径のSiO₂基板上に2500rpmでスピコートした。基板を110℃で90秒間加熱して溶媒を気化させた。その後、基板をオープンに入れ、窒素雰囲気中において、210℃で10分、続いて135℃で10時間アニールを行い、マイクロ相分離膜を形成した。

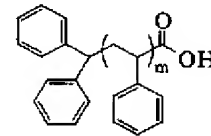
【0324】この試料に対して、CF₄、0.01torr、進行波150W、反射波30Wの条件でRIEを行い、マイクロ相分離膜のPMMAを選択的にエッチングし、さらに残存したPSのパターンをマスクとして下地

のSiO₂基板をエッチングした。その後、O₂、0.01torr、進行波150W、反射波30Wの条件でアッシングを行い、残存したPSマスクを除去した。

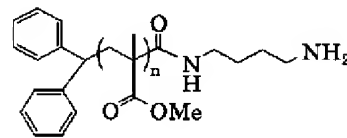
【0325】この結果、3インチ径のSiO₂基板の全面に、直径25nm、深さ16nmの孔が1平方μmあたり約1000個程度の密度でほぼ等間隔に形成された。

【0326】

【化13】



(11a)



(11b)

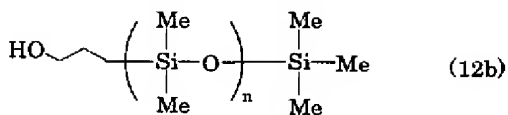
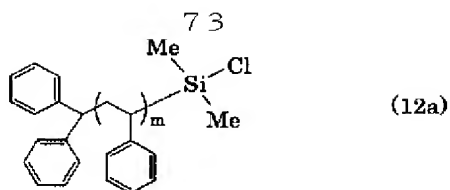
【0327】[実施例12] 化学式(12a)で示されるジメチルクロロシリル基末端ポリスチレン(Mw=85000、Mw/Mn=1.04)と化学式(12b)で示される水酸基末端ポリジメチルシロキサン(Mw=16800、Mw/Mn=1.10)とを等モルずつ混合し、さらに少量のトリエチルアミンを添加し、合計で2重量%となるようにPGMEAに溶解した。この溶液中において、トリエチルアミンの存在下でポリスチレンとポリジメチルシロキサンとを反応させてジブロックコポリマーを生成させた。この溶液をろ過した後、3インチ径のSiO₂基板上に2500rpmでスピコートした。基板を110℃で90秒間加熱して溶媒を気化させた。その後、基板をオープンに入れ、窒素雰囲気中において、210℃で10分、続いて135℃で10時間アニールを行い、マイクロ相分離膜を形成した。

【0328】この試料に対して、CF₄、0.01torr、進行波150W、反射波30Wの条件でRIEを行った。このエッチング条件では、PSとポリジメチルシロキサンのエッチング速度が1:4以上になる。この結果、マイクロ相分離膜のポリジメチルシロキサンが選択的にエッチングされ、さらに残存したPSのパターンをマスクとして下地のSiO₂基板がエッチングされる。その後、O₂、0.01torr、進行波150W、反射波30Wの条件でアッシングを行い、残存したPSマスクを除去した。

【0329】この結果、3インチ径のSiO₂基板の全面に、直径25nm、深さ17nmの孔が1平方μmあたり約1000個程度の密度でほぼ等間隔に形成された。

【0330】

【化14】



【0331】[実施例13] S. Demoustier-Champagneら (Journal of Polymer Science: Part A: Polymer Chemistry, Vol.31, 2009-2014(1993))の方法によりポリフェニルメチルシラン-ポリスチレンのジブロックコポリマー (ポリフェニルメチルシラン: $M_w=12000$ 、ポリスチレン: $M_w=48000$ 、 $M_w/M_n=2.1$) を合成した。

【0332】1.5重量%のジブロックコポリマーをトルエンに溶解し、ろ過した後、3インチ径のSiO₂基板上に2500rpmでスピコートした。基板を110℃で90秒間加熱して溶媒を気化させた。その後、基板をオープンに入れ、窒素雰囲気中において、210℃で10分、続いて135℃で10時間アニールを行い、マイクロ相分離膜を形成した。

【0333】この試料に対して、CF₄、0.01torr、進行波150W、反射波30Wの条件でRIEを行った。このエッチング条件では、PSとポリシランのエッチング速度が1:4以上になる。この結果、マイクロ相分離膜のポリシランが選択的にエッチングされ、さらに残存したPSのパターンをマスクとして下地のSiO₂基板がエッチングされる。その後、O₂、0.01torr、進行波150W、反射波30Wの条件でアッシングを行い、残存したPSマスクを除去した。

【0334】この結果、3インチ径のSiO₂基板の全面に、直径12nm、深さ10nmの孔が1平方μmあたり約2400個程度の密度でほぼ等間隔に形成された。

【0335】[実施例14] モノマーとして化学式(14a)で示されるマスクジシレン、および化学式(14b)で示されるフェニルメタクリレートを用い、リビングアニオン重合法により化学式(14c)で示されるジブロックコポリマーを合成した。具体的には、THF中において、開始剤としてsec-ブチリチウムを用い、反応温度を-78℃に設定し、モノマーを順次添加することにより合成した。このジブロックコポリマーは、重量平均分子量 $M_w=70500$ 、 $M_w/M_n=1.2$ 、ポリシランブロックの分子量=14500、ポリフェニルメタクリレートブロックの分子量=5600であった。

【0336】1.5重量%のジブロックコポリマーをトルエンに溶解し、ろ過した後、3インチ径のSiO₂基板上

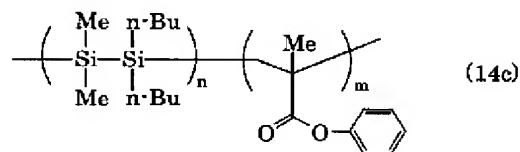
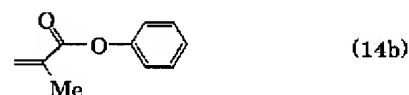
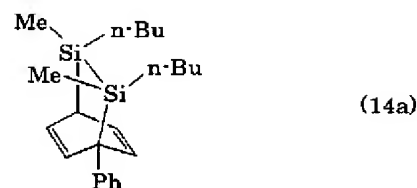
に2500rpmでスピコートした。基板を110℃で90秒間加熱して溶媒を気化させた。その後、基板をオープンに入れ、窒素雰囲気中において、210℃で10分、続いて135℃で10時間アニールを行い、マイクロ相分離膜を形成した。

【0337】この試料に対して、CF₄、0.01torr、進行波150W、反射波30Wの条件でRIEを行った。このエッチング条件では、マイクロ相分離膜のポリシランが選択的にエッチングされ、さらに残存したポリフェニルメタクリレートのパターンをマスクとして下地のSiO₂基板がエッチングされる。その後、O₂、0.01torr、進行波150W、反射波30Wの条件でアッシングを行い、残存したポリフェニルメタクリレートを除去した。

【0338】この結果、3インチ径のSiO₂基板の全面に、直径14nm、深さ10nmの孔が1平方μmあたり約2400個程度の密度でほぼ等間隔に形成された。

【0339】

【化15】



【0340】[実施例15] 化学式(15a)で示されるスチレン末端ポリエチレンオキシドマクロマー ($M_w=14100$ 、 $M_w/M_n=1.04$) およびスチレンをTHFに溶解した溶液にラジカル開始剤としてAIBNを加え、アルゴン雰囲気下、60℃で60時間加熱してラジカル重合させ、グラフトコポリマーを合成した。このグラフトコポリマーは、重量平均分子量 $M_w=101000$ 、 $M_w/M_n=2.1$ 、スチレン鎖の分子量=16400、ポリエチレンオキシドマクロマーユニットの分子量=84600であった。

【0341】2重量%のグラフトポリマーを乳酸エチルに溶解し、ろ過した後、3インチ径のSiO₂基板上に2500rpmでスピコートした。基板を110℃で90秒間加熱して溶媒を気化させた。その後、基板をオープンに入れ、窒素雰囲気中において、210℃で10

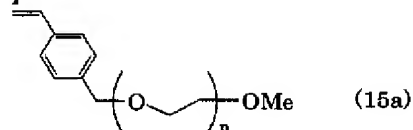
分、続いて135℃で10時間アニールを行い、マイクロ相分離膜を形成した。

【0342】この試料に対して、CF₄、0.01torr、進行波150W、反射波30Wの条件でRIEを行った。このエッチング条件では、マイクロ相分離膜のポリエチレンオキシドが選択的にエッチングされ、さらに残存したPSのパターンをマスクとして下地のSiO₂基板がエッチングされる。その後、O₂、0.01torr、進行波150W、反射波30Wの条件でアッシングを行い、残存したPSマスクを除去した。

【0343】この結果、基板上に直径18nm、高さ10nmの突起を無数に形成することができた。

【0344】

【化16】



【0345】[実施例16] 以下のようにして電気化学セルの電解質セパレーターを作製した。まず、ジブロックコポリマーを合成した。金属ナトリウムの存在下で蒸留した無水THF中において、 α -スチリルリチウムを開始剤として、イソプレン、メチルメタクリレートを順次添加して、ポリイソプレン鎖とポリメチルメタクリレート鎖からなるジブロックコポリマーを合成した。このジブロックコポリマーは、重量平均分子量Mw=81000、Mw/Mn=1.3、ポリイソプレンユニットの重量分率=67%であった。

【0346】このジブロックコポリマーの溶液を調製し、キャストイングによりフィルムを得た。このフィルムを窒素気流下、130℃で5時間アニールして、マイクロ相分離構造を形成した。TEMで観察したところ、開孔径が約40nmのジロイド構造が形成されていた。

【0347】ジロイド構造を有するフィルムに加速電圧2MV、10kGyの照射量で電子線を照射し、ポリメチルメタクリレート相の主鎖を切断するとともに、ポリイソプレン相を架橋（ゲル化）させた。このフィルムをMIBK-イソプロピルアルコール（体積比3：7）混合溶媒中で洗浄し、ポリメチルメタクリレート相を除去した。TEMで観察したところ、フィルムはジロイド構造を保持し、連続空孔を有する多孔質であることがわかった。

【0348】この多孔質フィルムに濃度1MのLiClO₄（無水物）/プロピレンカーボネート溶液を含浸させた後、直径0.5cmに打ち抜き、厚さ約50μmの電解質含浸多孔質フィルムを得た。この電解質含浸多孔質フィルムの両面を白金電極で挟んでセルを構成し、インピーダンスゲインフェイズアナライザー1260（Schlumberger Instruments社）を用い、室温において周波

数30MHz～0.05Hzで交流インピーダンスを測定した。そして、イオン伝導率を、 $\sigma = (1/R)(d/s)$ から求めた。ここで、Rは測定された交流インピーダンスから求められるフィルムの電気抵抗、sは面積（cm²）、dは厚さ（cm）である。この多孔質フィルムは、25℃で4.2mScm⁻¹と良好なイオン伝導率を示した。この多孔質フィルムは電解質溶液を良好に保持し、液ダレが生じることはなかった。

【0349】また、上記のジブロックコポリマー溶液にジブロックコポリマーに対して3wt%のシリカ微粒子（トクシールP、徳山曹達（株）製）を分散させた以外は上記と同様な方法で電解質溶液含浸多孔質フィルムを作製した。この多孔質フィルムは、25℃で4.5mScm⁻¹と良好なイオン伝導率を示した。

【0350】これらの結果から、本実施例の電解質溶液含浸多孔質フィルムは、リチウムイオン二次電池、およびエレクトロクロミックセルやグレッツェルセルのような色素増感型光電変換セルなどの電気化学セルの電解質セパレーターとして優れた特性を有することがわかった。

【0351】[実施例17] 実施例16で用いたのと同じポリイソプレン鎖とポリメチルメタクリレート鎖とからなるジブロックコポリマーを用い、以下のように押し出し成形により電気化学セルの電解質セパレーターを作製した。

【0352】ジブロックコポリマーに少量（ポリマーに対し約1重量%）の加硫をおこないジメチルホルムアミド（DMF）に溶解し、押し出し成形用の原液とした。この原液の粘度は40℃で2400mPa・sであった。この原液をスリット幅60μmの長方形の口金を有するシートダイより40%DMF水溶液中に吐出して、ジブロックコポリマーのシートを作製した。このシートを窒素気流下、130℃で5時間アニールし相分離構造を得た。この後、150℃で5時間アニールし、ポリイソプレン鎖を架橋した。加速電圧2MV、10kGyの照射量で電子線を照射した。このシートをMIBK-イソプロピルアルコール（体積比3：7）混合溶媒中で洗浄して、多孔質シートを得た。

【0353】この多孔質シートに濃度1MのLiClO₄（無水物）/プロピレンカーボネート溶液を含浸させた後、直径0.5cmに打ち抜き、厚さ約50μmの電解質溶液含浸多孔質シートを得た。実施例16と同様に、この電解質溶液含浸多孔質シートのイオン伝導度を測定したところ、4.6mScm⁻¹と良好なイオン伝導率を示した。

【0354】[実施例18] 実施例16で用いたのと同じポリイソプレン鎖とポリメチルメタクリレート鎖とからなるジブロックコポリマーを用い、以下のように溶融押し出し成形により電気化学セルの電解質セパレーターを作製した。

【0355】ジブロックコポリマーに2wt%のフェノール系酸化防止剤(スミライザーBP-76、住友化学工業(株)製)を添加した混合物を180℃で混練してペレットを調製した。このペレットを押出機に供給して190℃で熔融し、長方形の口金を有するシートダイより吐出して、ジブロックコポリマーのシートを作製した。このシートを窒素気流下において、130℃で5時間アニールした後、加速電圧2MV、10kGyの照射量で電子線を照射した。このシートをMIBK-イソプロピルアルコール(体積比3:7)混合溶媒中で洗浄して多孔質シートを得た。

【0356】この多孔質シートに濃度1MのLiClO₄(無水物)/プロピレンカーボネート溶液を含浸させた後、直径0.5cmに打ち抜き、厚さ約50μmの電解質溶液含浸多孔質シートを得た。実施例16と同様に、この電解質溶液含浸多孔質シートのイオン伝導度を測定したところ、4.1mScm⁻¹と良好なイオン伝導率を示した。

【0357】[実施例19]以下のようにして中空糸フィルターを作製した。ポリスチレン(PS)-ポリメチルメタクリレート(PMMA)のジブロックコポリマー(7)(Mw=75000、ポリスチレンユニット重量分率=68%、Mw/Mn=1.03)のプロピレングリコールメチルエーテルアセテート(PGMEA)溶液を調製した。この溶液をポリメチルメタクリレートの中空糸にディップコーティングした。この中空糸を70℃で風乾した後、窒素気流下において、135℃で10時間アニールした。その後、中空糸に加速電圧2MV、10kGyの照射量で電子線を照射した。この中空糸をMIBK-イソプロピルアルコール(体積比3:7)混合溶媒中で洗浄して多孔質中空糸を得た。得られた多孔質中空糸は、内径500μm、外径600μmであり、その壁面は孔径35nmのOBDD型の相分離構造が転写された多孔質となっていた。

【0358】[実施例20]以下のようにして中空糸フィルターを作製した。ポリスチレン(Mw=51000、Mw/Mn=1.03)とポリメチルメタクリレート(Mw=72000、Mw/Mn=1.06)のブレンドポリマー(重量比6:4)のPGMEA溶液を調製した。この溶液をポリメチルメタクリレートの中空糸にディップコーティングした。この中空糸を70℃で風乾した後、窒素気流下において、135℃で1時間アニールして、膜厚45μmの被覆膜を形成した。また、実施例19で用いたのと同じPS-PMMAのジブロックコポリマー(7)のPGMEA溶液を調製した。この溶液を上記中空糸にディップコーティングした。この中空糸を70℃で風乾して、膜厚5μmの被覆膜を形成した。この中空糸を窒素気流下において、135℃で10時間アニールした。その後、中空糸に加速電圧2MV、10kGyの照射量で電子線を照射した。この中空糸を

MIBK-イソプロピルアルコール(体積比3:7)混合溶媒中で洗浄して多孔質中空糸を得た。得られた多孔質中空糸は、内径500μm、外径600μmであり、その壁面は孔径35nmのOBDD型の相分離構造が転写された多孔質の外層と、孔径約0.5~1μmの連続気孔を有する多孔質の内層から形成された非対称膜構造となっていた。

【0359】[実施例21]ポリスチレン(PS)-ポリターシャリーブチルアクリレート(PtBA)のジブロックコポリマーを調製した。2wt%のジブロックコポリマーをPGMEAに溶解した。この溶液に、ジブロックコポリマーに対して1.5wt%となるように光酸発生剤としてナフチルイミジル・トリフルオロメタンスルホネートを添加した。この溶液をガラス基板上にスピンコートし、ホットプレート上において110℃で3分間乾燥させて100nm厚の膜を形成した。

【0360】このガラス基板をステッパーに設置し、ジブロックコポリマー膜をi線(365nm)で露光した。露光部ではナフチルイミジル・トリフルオロメタンスルホネートから酸が発生し、この酸を触媒にしてPtBAのターシャリーブチル基が分解され、ポリアクリル酸に変化した。このガラス基板をオープンに入れ、160℃で1時間アニールして、膜中にマイクロ相分離構造を形成した。

【0361】次に、CF₄ガスによるRIEを行った。露光部では、ポリアクリル酸のマイクロドメインは容易にエッチングされ、さらにその下のガラス基板もエッチングされたが、PSはエッチングされずに残った。未露光部では、PS、PtBAともエッチングされずに残った。この結果、露光部にのみ直径約90nmの孔のパターンが形成されていた。

【0362】[実施例22]ポリスチレン(PS)-ポリメチルメタクリレート(PMMA)のジブロックコポリマーを調製した。2wt%のジブロックコポリマーをPGMEAに溶解した。この溶液をガラス基板上にスピンコートし、ホットプレート上において110℃で3分間乾燥させて、100nm厚の膜を形成した。このガラス基板をオープンに入れ、窒素雰囲気中において、210℃で10分、引き続き135℃で10時間アニールを行い、膜中にマイクロ相分離構造を形成した。

【0363】このガラス基板を電子線照射装置(EX-8D:東芝製)に設置し、ジブロックコポリマー膜を電子線で露光し、PMMAの主鎖を切断した。この膜を電子線レジスト用の現像液(MIBKとIPAの3:7混合溶液)で現像した。露光部では、主鎖が切断されたPMMAが除去されたが、PSはエッチングされずに残った。未露光部では、PS、PMMAともエッチングされずに残った。次に、残存したポリマーのパターンをマスクとして、露出したガラス基板をフッ酸で1分間エッチングした。その後、アセトン中で超音波洗浄して、残存

しているポリマーのパターンを除去した。この結果、露光部にのみ直径約90nmの孔のパターンが形成されていた。

【0364】[実施例23] ジブロックコポリマー
(1)の溶液に、ジブロックコポリマーに対して0.1重量%のフェノール系酸化防止剤(スミライザーBP-101、住友化学工業(株)製)を添加した以外は実施例1と同様に窒素雰囲気中においてアニールして、3インチSiO₂基板上にマイクロ相分離膜を形成した。

【0365】アニール後のマイクロ相分離膜について赤外吸収スペクトルを測定したところ、このマイクロ相分離膜ではアニールに伴う酸化などの化学変性が抑制されていることがわかった。

【0366】その後、実施例1と同様に、マイクロ相分離膜をマスクとしてSiO₂基板をエッチングした。その結果、SiO₂基板の全面に直径12nmで、深さ18nmの孔を、1平方μmあたり約2000個程度の密度でほぼ等間隔に形成することができた。形成された孔は実施例1と比較して深く、孔間の距離のばらつきが半減した。

【0367】以上のように酸化防止剤を添加することによってアニールに伴うジブロックコポリマーの酸化変性を抑制し、パターン形成能およびエッチング特性を向上させることができた。

【0368】また、空气中でアニールを行った場合でも、上記と同様に、SiO₂基板の全面に直径12nmで、深さ18nmの孔を、1平方μmあたり約2000個程度の密度でほぼ等間隔に形成することができた。一方、酸化防止剤を添加していないジブロックコポリマー溶液を用い空气中でアニールしてマイクロ相分離膜を形成した場合には、基板上に形成された孔の深さは10nmと浅く、孔間の間隔も比較的ばらついていた。以上のように酸化防止剤を添加することによって、空气中でも窒素気流下と同等の良好なパターンニング形成を行うことができた。

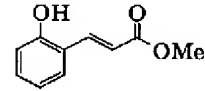
【0369】また、酸化防止剤として、フェノール系酸化防止剤の代わりに、リン系酸化防止剤であるスミライザーP-16、アデカスタブPEP-24G、硫黄系酸化防止剤であるスミライザーTPM、スミライザーTP-D(いずれも住友化学工業(株)製)、HALS系酸化防止剤であるサノールLS-770(三共(株)製)をそれぞれ使い、上記と同様にパターン形成を行った。いずれの酸化防止剤を用いた場合でも、アニール時の雰囲気は窒素であるか空気であるかにかかわらず、実施例1と比較して孔の深さが20%程度増大し、孔の間隔のばらつきも抑制された。

【0370】[実施例24] ジブロックコポリマー
(1)の溶液に、ジブロックコポリマーに対して0.1重量%の下記化学式で示されるエステル型酸化防止剤を添加し、空气中でアニールを行った以外は実施例2と同

様にして、3インチSiO₂基板上にマイクロ相分離膜を形成し、パターン形成を行った。その結果、実施例2と同様な良好なパターンを形成することができた。

【0371】

【化17】



【0372】また、酸化防止剤として、エステル型酸化防止剤の代わりに、フェノール系酸化防止剤であるスミライザーGA-80、スミライザーBP-101、スミライザーBP-76(いずれも住友化学工業(株)製)、3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシトルエン(BHT)、リン系酸化防止剤であるスミライザーP-16、アデカスタブPEP-24G、硫黄系酸化防止剤のスミライザーTPM、スミライザーTP-D(いずれも住友化学工業(株)製)、およびHALS系のサノールLS-770(三共(株)製)をそれぞれ使い、上記と同様にパターン形成を行った。いずれの酸化防止剤を用いた場合でも、実施例2と同様な良好なパターンを形成することができた。

【0373】なお、酸化防止剤を添加せずに空气中でアニールを行うと、形成されたパターンの孔の大きさおよび間隔のばらつきが増大した。以上の結果から、空气中でアニールする場合には、ジブロックコポリマーの酸化防止剤を添加することが有効であることがわかった。

【0374】[実施例25] 酸化防止剤として、フェノール系酸化防止剤であるスミライザーGA-80、スミライザーBP-101、スミライザーBP-76(いずれも住友化学工業(株)製)、BHT、上記のエステル型酸化防止剤、リン系酸化防止剤であるスミライザーP-16、アデカスタブPEP-24G、硫黄系酸化防止剤であるスミライザーTPM、スミライザーTP-D(いずれも住友化学工業(株)製)、およびHALS系酸化防止剤であるサノールLS-770(三共(株)製)を用意した。

【0375】パターン転写膜を形成するポリシランに対して0.1重量%の酸化防止剤を添加し、マイクロ相分離を形成するためのアニールを空气中で行った以外は、実施例5と同様にしてパターン転写工程およびSiO₂膜のパターンニングを行った。その結果、いずれの酸化防止剤を用いた場合にも、SiO₂膜に形成される孔の深さを実施例5と比較して約30%増大させることができた。

【0376】[実施例26] 酸化防止剤として、フェノール系酸化防止剤であるスミライザーGA-80、スミライザーBP-101、スミライザーBP-76(いずれも住友化学工業(株)製)、BHT、上記のエステル型酸化防止剤、リン系酸化防止剤であるスミライザーP-16、アデカスタブPEP-24G、硫黄系酸化防止

剤であるスミライザーTPM、スミライザーTP-D（いずれも住友化学工業（株）製）、およびHALS系酸化防止剤であるサノールLS-770（三共（株）製）を用意した。

【0377】ジブロックコポリマーに対して0.1重量%の酸化防止剤を添加し、マイクロ相分離を形成するためのアニールを空気中で行った以外は、実施例13と同様にパターニングを行った。その結果、いずれの酸化防止剤を用いた場合にも、SiO₂基板に形成される孔の深さを実施例13と比較して約20%増大させることができた。

【0378】なお、酸化防止剤を添加せずに空気中でアニールを行うと、形成された孔の大きさおよび間隔のばらつきが増大したうえに、孔の深さが約20%減少した。以上の結果から、空気中でアニールする場合には、ジブロックコポリマーの酸化防止剤を添加することが有効であることがわかった。

【0379】〔実施例27〕図9に示すフィールド・エミッション・ディスプレイ（FED）素子を製造する例について説明する。ガラス等の絶縁基板101上にニオブ（Nb）、モリブデン（Mo）またはアルミニウム（Al）等の金属薄膜からなるカソード導体102を形成する。フォトリソグラフィにより、このカソード導体102の一部をエッチングして、一辺が40～100μm程度の矩形の中抜き部を形成する。このカソード導体102を覆うように、スパッタ法またはCVD法により厚さ0.5～2.0μm程度の抵抗層103を形成する。この抵抗層103の材料としてはIn₂O₃、Fe₂O₃、ZnO、NiCr合金または不純物をドーパしたシリコンなどが用いられる。抵抗層103の抵抗率は、約1×10¹～1×10⁶Ωcmとすることが好ましい。

【0380】この抵抗層103をアンモニア等のアルカリ溶液によるウェットエッチングまたはフッ素系ガスによる反応性イオンエッチング（RIE）によりパターニングして、複数の端子部103Aを形成する。次に、スパッタ法またはCVD法により、カソード導体102および抵抗層103を覆うように膜厚約1.0μmの二酸化シリコンからなる絶縁層104を形成する。さらに、スパッタ法により、絶縁層104の上に膜厚約0.4μmのNb、Mo等からなるゲート導体105を成膜する。

【0381】次に、レジスト（東京応化製OFPR800、100cp）をパターニングして、ゲート配線とエミッター配線の交差部を保護する。つづいて、実施例6の方法に従い、ゲート導体105上にジブロックコポリマー（5）およびポリスチレンホモポリマーの溶液をスピコートして乾燥した後、アニールを行い、マイクロ相分離膜を形成する。このマイクロ相分離膜に対して、CF₄ガスを用いてRIEを行い、マイクロ相分離膜のPMM Aを選択的にエッチングし、さらに残存したPSのパタ

ーンをマスクとしてゲート導体105をエッチングしてパターンを転写する。その後、O₂アッシャーでアッシングを行い、残存した有機物を除去する。こうして、ゲート導体105に直径約840nmの多数の開口部106を形成する。バッファード弗酸（BHF）等を用いたウェットエッチングまたはCHF₃等のガスを用いたRIEにより、開口部106の絶縁層104を抵抗層103が露出するまで除去する。

【0382】次いで、電子ビーム（EB）蒸着法を用いてアルミニウムを斜め蒸着することにより剥離層を形成する。EB蒸着法により、剥離層の上にモリブデンを垂直方向に正蒸着し、開口部106内にモリブデンをコーン状に堆積し、エミッター107を形成する。その後、燐酸等の剥離液により剥離層を除去し、図9に示すようなFED素子を製造する。

【0383】〔実施例28〕図10に示すFED素子を製造する例について説明する。対角14インチ、厚さ5mmのパイレックスガラス基板201を清浄化し、その表面をプラズマ処理によって荒らした。このガラス基板201の長辺方向に平行に、幅350μmのエミッター配線202を450μmピッチで作製した。この際、基板201のエミッター配線202の方向に平行な両辺から2インチずつの領域をそれぞれ配線取り出し用のマージンとし、この領域にはエミッター配線202が形成されないようにパターニングを行った。具体的には、PVA膜を塗布し、マスクを通して紫外線により露光（光重合）し現像して、エミッター配線202間の領域にPVA膜を残すようにパターニングした。このときのパターニング精度は15μmであった。無電解めっきによって50nmのNi膜を成長させた後、PVA膜およびその上のNi膜をリフトオフした。残ったNi膜を電極として、電解めっきによって1μmのAu膜を成長させた。

【0384】LPD法により絶縁層としてSiO₂膜203を1μm成長させた。このSiO₂膜203には多くのパーティクル欠陥が含まれていたが、その密度は1平方cmあたり1000個程度であり、実用上問題のないレベルであった。Au上に形成された膜はやや黒ずんでいたが、耐圧は1μmあたり100V取れており、実用上問題のないレベルであった。このSiO₂膜203はAu-Ni配線の段差部をコンフォーマルに覆っており、Auの露出部は存在しなかった。無電解めっきによりSiO₂膜203上に30nmのPd膜を成長させた後、電解めっきによって200nmのIr膜を成長させて、ゲート膜を形成させた。次に、ゲート膜を基板の短辺方向にパターニングし、幅110μmのゲート配線204を150μmピッチで形成した。この際、基板201のゲート配線204の方向に平行な両辺から2インチずつの領域をそれぞれ配線取り出し用のマージンとし、この領域にはゲート配線204が形成されないようにパターニングを行った。具体的には、上記と同様にPVA

膜を塗布し、マスクを通して紫外線により露光（光重合）し現像して、ゲート配線204上にPVA膜を残すようにパターニングし、残りの露出している領域をエッチング除去した。このときのパターニング精度は同様に15 μ mであった。

【0385】次に、ゲート配線204およびSiO₂膜203の一部をエミッター配線202が露出するまで除去してほぼ円形の開口部205を設けるためのパターニングを行った。ゲート配線204のパターニングと開口部205のパターニングを別々行う理由は2つある。1つは、開口部205の径が1 μ m程度であるため、光学的に1 μ m程度の解像度を持つパターニング方法を用いる必要があるためである。もう1つは、開口部205は必ずしも整然と配列されている必要はなく、ほぼ様な開口径を有する開口部205が各画素内におよそ等しい数だけ存在していればよいからである。

【0386】具体的には以下のようにして開口部205のパターニングを行った。ジブロックコポリマー（ポリスチレン：Mw=150700、ポリアクリル酸 α -ブチル：Mw=1033000、Mw/Mn=1.30）と、ポリスチレンホモポリマー（Mw=45000、Mw/Mn=1.07）とを、重量比21：79でブレンドし、固形分が5重量%となるようにシクロヘキサノンに溶解し、固形分に対して1%のナフチルイミドトリフレート（光酸発生剤）として添加した後、ろ過した。この溶液をゲート配線204上にスピンコートして110℃で乾燥させ、膜厚970nmのポリマー膜を形成した。ゲート配線204とエミッター配線202の交差部を除いて、開口部205を形成する領域のみg線によって露光し、光酸発生剤から酸を発生させた。試料をオーブンに入れ、窒素雰囲気中において、150℃で1時間アニールを行い、マイクロ相分離膜を形成するとともに、露光部分のポリ α -ブチルアクリレート（PBA）を酸により分解してポリアクリル酸にした。なお、アニール時にリフローが起った結果、ゲート配線204上ではポリマー膜の膜厚は1 μ mになっていた。基板全体をアルカリ溶液に3分間浸漬してポリアクリル酸の「島」の部分除去し、純水でリンスし、ゲート配線204を露出させた。RIEにより、ゲート配線204をエッチングし、さらにその下のSiO₂膜203をエッチングして、エミッター配線202を露出させた。

【0387】次に、電気泳動法により開口部205内に抵抗層206を着膜した。この作業は、エミッター配線を100ラインずつ分割して行った。抵抗層206の材料として、粒径100nmのポリイミド微粒子（ピーアイ技術研究所製）と粒径10nmのフラーレンを含む炭素微粒子とを1000：1の重量比で混合したものを用いた。この混合物0.4wt%を分散溶媒（エクソケミカル製、アイソパーL）に分散した。また、金属塩としてナフテン酸ジルコニウム（大日本インキ化学工業

製）をポリイミド・炭素微粒子混合物に対して10wt%添加した。基板201を分散液中に浸漬し、基板201から100 μ mの間隔を隔てて対向電極を配置し、エミッター配線202を接地し、超音波を印加しながら対向電極に+100Vを印加した。電圧印加直後、数mAの電流が流れ始めたが、電流は指数関数的に減衰し、2分後には観測されなくなった。この時点で、分散溶媒中に分散していた抵抗材料は全て基板201上に着膜していた。続いて、対向基板を接地し、ゲート配線204に+50Vを印加して、ゲート配線204上に付着した微粒子を溶媒中に泳動させて除去した。さらに、窒素雰囲気中において300℃でアニールを行うことにより、エミッター配線202に抵抗層206を固着させた。

【0388】次に、上記と同様に、電気泳動法により微粒子エミッター層207を着膜した。微粒子エミッター層207の材料として、粒径100nmの立方晶窒化硼素微粒子（昭和電工製、製品名SBN-B）を用意した。このBN微粒子を希フッ酸処理した後、450℃で水素プラズマ処理した。このBN微粒子0.2wt%を抵抗層の着膜に用いたのと同じ溶媒に分散させた。また、ナフテン酸ジルコニウムをBN微粒子に対して10wt%添加した。上記と同様な方法でBN微粒子を着膜した後、ゲート配線204上に付着した微粒子を除去した。さらに、水素雰囲気中、350℃でアニールを行うことにより、抵抗層206に微粒子エミッター層207を固着させた。

【0389】得られた電子放出素子アレイに対して、高さ4mmのスペーサー208を介して、ITOからなるアノード電極層212および蛍光層213が形成されたフェースプレート211を取り付けて、真空チャンバー内に設置した。ターボ分子ポンプによって真空チャンバー内を10⁻⁶Torrに減圧した。アノード電位を3500Vに設定した。非選択のエミッター配線202およびゲート配線204をいずれも0Vとした。選択されたエミッター配線202およびゲート配線204をそれぞれ-15V、+15Vにバイアスした。この結果、電子放出が起こり、蛍光層213上に輝点を確認された。ディスプレイの表示領域全体にわたって複数の画素を選択し、同一の条件で輝度を測定した。その結果、輝度のばらつきは3%以内に収まっていた。

【0390】[実施例29] まず、ブロックコポリマーから作製した多孔質フィルムをリチウムイオン二次電池のセパレーターとして用いるために予備的な試験を行った。ポリフッ化ビニリデン鎖とポリメチルメタクリレート鎖からなるジブロックコポリマー（重量平均分子量Mw=79000、Mw/Mn=2.2、ポリフッ化ビニリデン重量分率=66%）を溶媒に溶解し、ジブロックコポリマーに対して3wt%のシリカ（トクシールP、徳山曹達（株）製）を添加した。この溶液をキャストニングして、ジブロックコポリマーのキャストフィルムを

得た。このキャストフィルムを窒素気流下、130℃で5時間加熱処理し、キャストフィルム中に相分離構造を形成した。TEM観察より開孔径約40nmのバイコンティニュアス構造が形成されていた。このキャストフィルムに加速電圧2MV、10kGyの照射量で電子線を照射し、ポリメチルメタクリレート相を分解すると同時に、ポリフッ化ビニリデン相を架橋させてゲル化した。このフィルムを酢酸エチル中で洗浄し、ポリメチルメタクリレート相を除去した。TEM観察により、このフィルムはバイコンティニュアス構造を保持した連続空孔を有する多孔質フィルムとなっていることがわかった。

【0391】LiPF₆無水物をプロピレンカーボネートジメチルカーボネート混合溶媒(1:1)に溶解して1Mの電解質溶液を調製した。上記で得られた厚さ約50μmの多孔質フィルムに電解質溶液を含浸させた後、直径0.5cmの円形に打ち抜いた。この電解質溶液含浸多孔質フィルムの両面を白金電極で挟んでセルを構成し、インピーダンスゲインフェイズアナライザー(Schlumberger Instruments社、1260)により、室温にて周波数30MHz〜0.05Hzで交流インピーダンスを測定した。その結果、25℃で4mScm⁻¹と良好なイオン伝導率を示した。また、電解質溶液は多孔質フィルムに良好に保持され、液ダレが生じることはなかった。

【0392】次に、以下のようにしてリチウムイオン二次電池を作製した。正極活物質としてLiCoO₂を用いた。LiCoO₂をアルゴン雰囲気下、300℃で3時間加熱して乾燥した。その後、LiCoO₂、導電性カーボンブラック、および上記ジブロックコポリマーを重量比85:10:5で混合し、この混合物に少量のDMFを加えて混練した。この混練物を、厚さ20μm、4cm×4.5cmのアルミニウムメッシュ上に均一に塗布し乾燥し、厚さ約50μmの正極を作製した。得られた正極の単位面積当たりのLiCoO₂重量は17mg/cm²であった。正極活物質容量は150mAh/gであった。

【0393】負極活物質としてフルフリルアルコール樹脂を1100℃で焼成したハードカーボン(難黒鉛化炭素)を用いた。ハードカーボンをアルゴン雰囲気下、600℃で3時間加熱して乾燥した。ハードカーボン、導電性カーボンブラック、および上記ジブロックコポリマーを重量比85:10:5で混合し、この混合物に少量のDMFを加えて混練した。この混練物を、厚さ20μm、4cm×4.5cmの銅メッシュ上に均一に塗布して乾燥し、厚さ約50μmの負極を作製した。得られた負極の単位面積当たりのハードカーボン重量は7mg/cm²であった。負極活物質容量は300mAh/gであった。

【0394】前記ジブロックコポリマーを溶媒に溶解し、ジブロックコポリマーに対して3wt%のシリカ

(トクシールP、徳山曹達(株)製)を添加した。この溶液をキャストしてジブロックコポリマーのキャストフィルムを得た。正極、負極、およびキャストフィルムを、それぞれ窒素気流下、130℃で5時間加熱処理した後、加速電圧2MV、10kGyの照射量で電子線を照射した。正極、キャストフィルム、負極の順に積層した後、ホットプレスして圧着し、積層体を作製した。この積層体を酢酸エチル中で洗浄して、ジブロックコポリマーのメチルメタクリレート相を除去した。この積層体を70℃で20時間真空加熱して乾燥し、セル構造体を作製した。LiPF₆無水物をプロピレンカーボネートジメチルカーボネート混合溶媒(1:1)に溶解して1Mの電解質溶液を調製した。セル構造体を電解質溶液に浸漬して、セル構造体に電解質溶液を含浸させた。このセル構造体を防水、気密性のアルミラミネートフィルムで包み、アルゴン気流下で封止した。負極および正極にそれぞれ外部電極端子を設け、リチウムイオン二次電池を作製した。

【0395】得られたリチウムイオン二次電池を50μA/cm²で定電流充電し、電池電圧が4.2Vに達した後、定電圧充電した。充電時間は負極活物質容量300mAh/gに対して、30%過剰容量が充電される時間とした。充電終了後、30分の休止時間をおいてから、電池電圧が2.5Vになるまで50μA/cm²で定電流放電した。放電終了後、30分の休止時間をおいた。この操作を1サイクルとして、充放電操作を繰り返し、サイクル毎の負極(ハードカーボン)活物質1gあたりの電池容量(負極換算容量mAh/g)と充放電効率(充電容量に対する放電容量の割合)(%)を調べた。

【0396】充放電サイクル試験を500サイクルまで行ったが、充放電曲線に大きな変化は見られず、80%以上の容量を保持し、充放電サイクルに優れていることがわかった。また、内部短絡などもまったく起こらなかった。また正極、負極およびキャストフィルムを積層してホットプレスして、積層体とした後に電子線を照射した他は同様に作製したリチウムイオン二次電池も同様な優れた特性を示した。

【0397】[実施例30]ポリフッ化ビニリデン鎖とポリメチルメタクリレート鎖とからなるジブロックコポリマー(重量平均分子量Mw=79000、Mw/Mn=2.2、ポリフッ化ビニリデン重量分率=66%)の溶液を調製した。この溶液をポリメチルメタクリレートのファイバーにディップコーティングした後、70℃で風乾し、さらに窒素気流下、135℃で10時間加熱して乾燥して、ポリメチルメタクリレートファイバーの表面に膜を形成した。このファイバーの表面に加速電圧2MV、10kGyの照射量で電子線を照射して、PMM A相を分解すると同時に、ポリフッ化ビニリデン相を架橋させてゲル化した。このファイバーを酢酸エチル中で

洗浄してPMMAを除去して中空糸を得た。得られた中空糸は内径500 μ m、外径530 μ mであり、その壁面は孔径40nmのジロイド型の相分離構造を保持した多孔質構造を有していた。

【0398】得られた中空糸を100本用いて有効長25cmのフィルターモジュールを作製し、平均粒子径100nmのシリカゾル溶液をろ過した。ろ液中にシリカゾルはまったく観測されなかった。

【0399】〔実施例31〕押出機を用いてポリアクリル酸鎖とポリメチルメタクリレート鎖からなるジブロックコポリマー（重量平均分子量 $M_w=82000$ 、 $M_w/M_n=1.3$ 、ポリアクリル酸重量分率=26%）のペレットを調製した。このペレットを一軸押出機に供給して押出成形し、直径50 μ mの繊維を作製した。この繊維を用いて平織物の布地を作製した後、窒素気流下、135℃で10時間加熱処理した。その後、この布地に加速電圧2MV、10kGyの照射量で電子線を照射してPMMA相を分解した。この布地をMIBK-イソプロピルアルコール混合溶媒（体積比3:7）中で洗浄し、PMMA相を除去した。得られた布地をSEMにより観察したところ、ポリアクリル酸からなる直径約26nmの極細繊維の繊維束の集合体であることがわかった。このことから、上記のアニール後の繊維はシリンダー構造を形成していたと考えられる。

【0400】〔実施例32〕ポリアクリル酸鎖とポリメチルメタクリレート鎖からなるジブロックコポリマー（重量平均分子量 $M_w=104000$ 、 $M_w/M_n=1.3$ 、ポリアクリル酸重量分率=55%）を用いた以外は、実施例31と同様にして布地を作製した。得られた布地をSEMにより観察したところ、ポリアクリル酸からなる厚さ67nmの薄片状繊維の繊維束の集合体であることがわかった。このことから、アニール後の繊維はラメラ構造を形成していたと考えられる。

【0401】〔実施例33〕ポリアクリル酸鎖とポリメチルメタクリレート鎖からなるジブロックコポリマー（重量平均分子量 $M_w=42000$ 、 $M_w/M_n=1.3$ 、ポリアクリル酸重量分率=65%）を用いた以外は、実施例31と同様にして布地を作製した。得られた布地をTEM観察したところ、ポリアクリル酸からなる平均孔径16nmの連続気孔からなる多孔質繊維であることがわかった。このことから、アニール後の繊維はバイコンティニュアス構造を形成していたと考えられる。

【0402】〔実施例34〕2重量%のジブロックコポリマー（分子量：ポリスチレン=65000、ポリメタクリル酸メチル=13200、 $M_w/M_n=1.04$ ）をプロピレングリコールモノエチルエーテルアセテート（PGMEA）に溶解し、この溶液をろ過した後、3インチ径のSiO₂基板上に2500rpmでスピンコートした。基板を110℃で90秒間加熱して溶媒を気化させた。その後、基板をオープンに入れ、窒素雰囲気中に

において、210℃で10分、続いて135℃で10時間アニールを行った。この結果、直径17nmの島を持つ海島構造のマイクロ相分離膜が形成された。

【0403】この試料に対して、CF₄、0.01torr、進行波150W、反射波30Wの条件でリアクティブイオンエッチング（RIE）を行った。このエッチング条件ではPMMAが選択的にエッチングされ、さらに残存したPSのパターンをマスクとして露出した下地がエッチングされる。エッチング後の試料に通常のスパッタリング法によって15nmのCoPtCr薄膜を堆積した。CoPtCr薄膜を堆積した試料をセロソルブ系溶媒中に浸して超音波洗浄を行い、残存したポリスチレンおよびその上のCoCrPt膜をリフトオフした。リフトオフ後の試料の表面を走査電子顕微鏡で観察した。その結果、約17nm径のCoPtCr磁性粒子が、ガラス基板母材中に存在する構造が観察された。

【0404】この試料を高密度磁気記録媒体として用いるために、10nmのCをスパッタ法により保護膜として堆積し、テープバニッシュを行って異常突起を取り除き、湿潤によって潤滑剤を塗布した。この試料の磁気特性を測定したところ、保磁力2kOeの垂直磁気異方性を有していることがわかった。

【0405】また、実施例2の方法に従いジブロックコポリマーのパターニングを行った以外は、上記と同様の方法で磁気記録媒体を作製した。この結果、上記と同等の特性を有する磁気記録媒体が得られた。

【0406】さらに、実施例4の方法に従いパターン転ランスファー法を用いてジブロックコポリマーのパターニングを行った以外は、上記と同様の方法で磁気記録媒体を作製した。この方法によって形成された孔の深さは30nmと深かったため、上記の磁気記録媒体よりも保磁力の高い磁気記録媒体が得られた。

【0407】〔実施例35〕まず、ポリスチレン（分子量：6300）-PMMA（分子量：13000）、 $M_w/M_n=1.04$ のブロックコポリマーをプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート（PGMEA）に溶かして溶液を作製した。この溶液を、スピンコートして約10nmの膜厚で、2.5インチのガラス基板上に塗布した。塗布したガラス基板を恒温槽に入れ、150℃で24時間アニールし、さらに120℃で2時間アニールした後に室温に戻した。アニール後のガラス基板試料の表面を走査電子顕微鏡で観察した。その結果、平均間隔30nmで配列した平均直径17nmの球状の島と、それを取り囲む海とに相分離した構造になっていることが確認された。

【0408】CF₄を用いた反応性イオンエッチング（RIE）処理を行った。その結果、ブロックコポリマーの島の部分のみがエッチングされていた。膜厚測定から、CF₄を用いたRIEに対する海と島の間の選択比は、海：島=1：4であることがわかった。

【0409】エッチング後の試料に通常のスパッタリング法によって15nmのCoPtCr薄膜を堆積した。CoPtCr薄膜を堆積した試料をセロソルブ系溶媒中に浸して超音波洗浄を行い、残存したポリスチレンおよびその上のCoCrPt膜をリフトオフした。リフトオフ後の試料の表面を走査電子顕微鏡で観察した。その結果、約15nm径のCoPtCr磁性粒子が、ガラス基板母材中に存在する構造が確認された。

【0410】この試料を高密度磁気記録媒体として用いるために、10nmのCをスパッタ法により保護膜として堆積し、テープバニッシュを行って異常突起を取り除き、湿潤によって潤滑剤を塗布した。この試料の磁気特性を測定したところ、保磁力2kOeの垂直磁気異方性を有していることがわかった。

【0411】[実施例36] シリコンウェーハ上に膜厚500nmのアルミニウム層を形成し、これを半導体用レジスト(OEBR-800)を用いてパターンニングして、5μm離れた2つの電極を形成した。SiO膜を形成しCMP法で平坦化し電極部分を露出させた。この上にアルミニウムを20nm積層したのち、SiOを5nm積層した。再び、半導体用レジスト(OEBR-800)を用い電極になるようにパターンニングし、RIEをわずかにかけて電極部分を露出させた。

【0412】ジブロックコポリマー(分子量:ポリスチレン=146700, ポリメチルメタクリレート=70700, $M_w/M_n=1.11$)をPGMEAに2重量%溶解した溶液を3000rpmでスピコートして、ホットプレート上において120℃で厚さ45nmのジブロックコポリマー薄膜を作製した。

【0413】電極に10Vの電圧を印加しながら窒素雰囲気中において230℃で40時間アニールした。この間に、ポリスチレンとポリメチルメタクリレートのジブロックコポリマーがマイクロ相分離をおこし、シリンドー相が電極に対して垂直に配向する。2時間かけて80℃まで冷却した後、室温まで自然冷却を行った。

【0414】次にCF₄で0.01torr, 30sccm, 進行波150Wで180秒間リアクティブイオンエッチングをおこなった。この結果、ポリメチルメタクリレートが選択的にエッチングされ、さらに下のアルミニウムもエッチングされた。この結果、5μm間隔の電極間に約50nmの間隔をもつ、櫛形の電極が形成された。

【0415】[実施例37] シリコンウェーハ上にアルミニウムを蒸着して、10nm厚の薄膜を形成した。ジブロックコポリマー(分子量:ポリスチレン=322400, ポリメチルメタクリレート=142000, $M_w/M_n=1.11$)をトルエンに10重量%溶解した溶液を3000rpmでスピコートして、ホットプレート上において120℃で厚さ500nmのジブロックコポリマー薄膜を作製した。この薄膜を真空中において6

0℃で14日間乾燥させた。さらにジブロックコポリマー薄膜上にアルミニウムを蒸着して、10nm厚の薄膜を形成した。

【0416】この2層のアルミニウム間に1Vの電圧を印加しながら窒素雰囲気中において210℃で40時間アニールを行った。この間に、ポリスチレンとポリメチルメタクリレートのジブロックコポリマーがマイクロ相分離をおこし、シリンドー相が電極に対して垂直に配向する。2時間かけて80℃まで冷却した後、室温まで自然冷却を行った。

【0417】次にCF₄で0.01torr, 30sccm, 進行波150Wで600秒間リアクティブイオンエッチングをおこなった。この結果、ポリメチルメタクリレートが選択的にエッチングされ、さらに下のアルミニウムを突き抜け、基板までエッチングされた。酸素でアッシングを行い、残存するポリマーを除去した。基板に最大で直径100nm、深さ約1μmのトレンチを開けることができた。

【0418】[実施例38] バイレックス(登録商標)ガラス基板を清浄化し、その表面をプラズマ処理によって荒らした。このガラス基板上に金を蒸着して100nm厚の薄膜を形成した。ポリスチレン鎖とポリメチルメタクリレート鎖からなるジブロックコポリマー(重量平均分子量 $M_w=37000$, $M_w/M_n=1.3$, ポリメチルメタクリレート鎖重量分率=26%)をトルエンに10重量%溶解した溶液をスピコートしてホットプレート上において120℃で乾燥し、厚さ500nmのジブロックコポリマー薄膜を作製した。この薄膜を真空中において60℃で14日間乾燥させた。さらにジブロックコポリマー薄膜上にアルミニウムを蒸着して50nm厚の薄膜を形成した。

【0419】この金膜とアルミニウム膜間に1Vの電圧を印加しながら窒素雰囲気中において210℃で40時間アニールを行った。この間にポリスチレンとポリメチルメタクリレートのジブロックコポリマーがマイクロ相分離をおこし、ポリメチルメタクリレートのシリンドー相が電極に対して垂直に配向する。2時間かけて80℃まで冷却した後、室温まで自然冷却を行った。

【0420】次に塩酸水溶液に浸漬して表面のアルミニウム蒸着膜を除去し、電子線を照射した。電子線照射後、キャストフィルムをMIBKとイソプロピルアルコールの体積比3:7で混合した混合溶媒中で洗浄して、ポリマー膜を多孔質化した。この多孔質ポリマー膜を電子顕微鏡観察したところ、直径約10nmの孔が基板に垂直に、金膜まで達して形成されていることが分かった。この多孔質膜を金めっき浴中で定電位電解して、貫通孔中に金を析出させた。電鍍後、酸素でアッシングして多孔質ポリマー層を除去したところ、金膜上に直径約8nmの金ファイバが剣山状に基板に垂直に配向して多数配列した構造が得られた。同様にイリジウムを電鍍し

たところ、金と同様な剣山構造が得られた。

【0421】次にこの剣山構造の電界放射能を調べた。直径8nmのイリジウムの剣山構造が形成された金膜をカソード電極、対向アノード電極としてユーロピウムをドーブした Al_2O_3 赤色蛍光体を製膜したITO基板を用い、電極間隔30 μm のセルを作製し、真空中(1×10^{-6} Torr)において300Vで駆動した。その結果、良好な電界放射が起こり赤色の発光が観察され、この剣山構造がコールドエミッションディスプレイのエミッターとして動作することが分かった。

【0422】さらにこの剣山構造のエミッターを用いてFEDパネルを作製した。このとき、実施例27と同様な方法を採用したが、EB蒸着によって絶縁層上にスパント型エミッターを形成する代わりに、上記のようにイリジウムの剣山構造を形成した。得られた電子放出素子アレイに対して、実施例28と同様に高さ4mmのスペーサーを介して、ITOからなるアノード電極層および蛍光層が形成されたフェースプレートを取り付けて、減圧用の排気孔を残して周囲をシールした。ターボ分子ポンプによって素子パネル内を 10^{-6} Torrに減圧してから排気孔を封じ切ってFEDパネルを作製した。このFEDパネルを駆動するためアノード電位を3500Vに設定し、非選択のエミッター配線およびゲート配線をいずれも0Vとし、選択したエミッター配線およびゲート配線をそれぞれ-15V、+15Vにバイアスした。この結果、電子放出が起こり、蛍光層上に輝点が確認された。ディスプレイの表示領域全体にわたって複数の画素を選択し、同一の条件で輝度を測定した。その結果、輝度のばらつきは3%以内に収まっていた。

【0423】[実施例39]銅箔上に金を蒸着して100nm厚の薄膜を形成した。ポリスチレン鎖とポリメチルメタクリレート鎖からなるジブロックコポリマー(重量平均分子量 $M_w=370000$ 、 $M_w/M_n=1.2$ 、ポリメチルメタクリレート鎖重量分率=26%)をトルエンに10重量%溶解した溶液をキャストして風乾し、さらに真空中において60℃で8時間乾燥し、厚さ30 μm のジブロックコポリマー膜を形成した。このキャスト膜上にアルミニウムを蒸着して50nm厚の薄膜を形成した。

【0424】この金膜とアルミニウム膜間に60Vの電圧を印加しながら窒素雰囲気中において210℃で40時間アニールを行った。この間にポリスチレンとポリメチルメタクリレートのジブロックコポリマーがマイクロ相分離をおこし、ポリメチルメタクリレートのシリンダー相が電極に対して垂直に配向する。2時間かけて80℃まで冷却した後、室温まで自然冷却を行った。

【0425】次に塩酸水溶液に浸漬して表面のアルミニウム蒸着膜を除去し、電子線を照射した。電子線照射後、キャストフィルムをMIBKとイソプロピルアルコールの体積比3:7で混合した混合溶媒中で洗浄して、

ポリマー膜を多孔質化した。この多孔質ポリマー膜を電子顕微鏡観察したところ、直径約120nmの孔が基板に垂直に金膜に達するまで形成されていることが分かった。この多孔質膜を窒素パーズした $Bi^{3+}/HTeO_4^{2-}$ 浴中で白金メッシュを対極として定電位電解して、貫通孔中にテルル化ビスマス析出させた。電鍍後、多孔質ポリマー層を除去したところ、金膜上にシリンダーの直径と同程度のテルル化ビスマスファイバが剣山状に基板に垂直に配向して多数配列した構造が得られた。このテルル化ビスマスファイバは高効率の熱電変換素子などに用いることができる。

【0426】[実施例40]アルミニウム線にディップコーティング法により、ポリスチレン鎖とポリメチルメタクリレート鎖からなるジブロックコポリマー(重量平均分子量 $M_w=82000$ 、 $M_w/M_n=1.3$ 、ポリスチレン鎖重量分率=26%)溶液を塗布した。塗布後、70℃で風乾した。乾燥後、コーティング表面にアルミニウムを100nm蒸着した。蒸着後、アルミニウム線とアルミニウム蒸着膜間に30Vの電圧を印加しながら窒素雰囲気中において200℃で40時間アニールを行った。この間にポリスチレンとポリメチルメタクリレートのジブロックコポリマーがマイクロ相分離をおこし、シリンダー相が電極に対して垂直に配向する。2時間かけて80℃まで冷却した後、室温まで自然冷却を行った。加熱処理後、塩酸水溶液に浸漬して表面のアルミニウム蒸着膜を除去した。表面のアルミニウム蒸着膜を除去後、電子線を150kGy照射した。電子線照射後、キャストフィルムをMIBKとイソプロピルアルコールの体積比3:7で混合した混合溶媒中で洗浄して、ポリマー膜を多孔質化した。これを塩酸水溶液に浸漬して芯のアルミニウム線を溶解除去して、中空糸フィルターを得た。得られた中空糸は、内径500 μm 、外径530 μm であって、壁面は孔径約27nmのシリンダー型の相分離構造を転写した多孔質構造であった。シリンダー状の細孔は壁面に対して垂直方向に配向した貫通孔となっておりフィルターに適した形状であることが分かった。

【0427】得られた中空糸フィルターを用い、100本からなるミニモジュール(有効長25cm)を作製したところ、ろ過装置として良好に作動した。

【0428】[実施例41]ポリアクリル酸鎖とポリメチルメタクリレート鎖からなるジブロックコポリマー(重量平均分子量 $M_w=82000$ 、 $M_w/M_n=1.3$ 、ポリアクリル酸重量分率=26%)を押し出し機でペレット化した後、Tダイより押し出して、厚さ約100 μm のフィルムを作製した。このフィルムを、窒素気流下において、135℃で10時間加熱処理した。加熱処理後、電子線を150kGy照射した。電子線照射後、MIBKとイソプロピルアルコールの体積比3:7で混合した混合溶媒中で洗浄した。SEMおよびTEM

より、直径26nmの極細繊維の繊維束が絡み合った不織布状平面素材が形成されていることが観察された。この平面素材は優れた柔軟性を示し、精密フィルターとしても良好に用いることができた。

【0429】[実施例42] 1, 2-ポリブタジエンとポリメチルメタクリレートのジブロックコポリマー(Mw=281000、1, 2-ポリブタジエン重量分率=32%、Mw/Mn=1.05)に2重量%の3, 3', 4, 4'-テトラ(tert-ブチルパーオキシカルボニル)ベンゾフェノンを混合したシクロヘキサノン溶液を調製した。この溶液を、アプリケーターを使用してガラス板に塗布して厚さ20μmのシートを作製した。このシートを窒素気流下において135℃で2時間加熱処理した。このシートに加速電圧2MV、200kGyの照射量で電子線を照射した。このシートを乳酸エチルで24時間洗浄後、メタノールで1時間洗浄して多孔質シートを得た。得られた多孔質シートは、三次元網目状に高度に分岐した直径約50nmのポリブタジエンのシリンダー相からなる、バイコンティニューアス相分離構造が転写された多孔質構造を有していた。

【0430】得られた多孔質シートにポリ(2-ブロモエチル)シルセスキオキサン溶液を含浸し、紫外線を照射し、80℃で加熱処理するプロセスを5回繰り返して、多孔質シートの空孔中にポリ(2-ブロモエチル)シルセスキオキサンを十分に充填した。多孔質シートを窒素気流下において150℃で1時間、450℃で1時間加熱処理した。その結果、多孔質シートの多孔質構造を鋳型として転写されたナノ構造を有するシリカ多孔質体が作製された。

【0431】アクリロニトリルに10重量%の3, 3', 4, 4'-テトラキス(tert-ブチルパーオキシカルボニル)ベンゾフェノンを混合した混合液を調製した。この溶液をシリカ多孔質体に含浸した。シリカ多孔質体に紫外線を照射してアクリロニトリルを重合し硬化した。この構造体を空気中において210℃で24時間加熱した後、窒素気流下において210℃から毎分10℃の昇温速度で800℃まで加熱処理してカーボン化した。このシリカとカーボンの複合体をフッ酸処理してシリカを溶出させた。この結果、1, 2-ポリブタジエン多孔質シートのもルフォロジーを反映した連続空孔を有する多孔質カーボンが作製できた。

【0432】[実施例43]

ジブロックコポリマーの合成

この例では、アニオン重合法によりポリシクロヘキサジエン誘導体ポリマー鎖(ポリ(シス-5, 6-ビス(ピバロイルオキシ)-2-シクロヘキセン-1, 4-イルエン))とポリエチレンオキシド(PEO)鎖とからなるジブロックコポリマーを合成した。

【0433】反応開始剤としてn-ブチルリチウムを用いた。エチレンオキシドは水素化カルシウムのカラムを

通して乾燥した後、n-ブチルリチウムを少量加えてから蒸留したものをを用いた。溶媒のテトラヒドロフラン(THF)は金属ナトリウムを乾燥剤としてアルゴン気流下、2回蒸留した。重合装置として耐圧ガラス社製の加圧反応器を用いた。反応中は4気圧のアルゴン雰囲気とし、外気が系の内部に入らないように細心の注意を払った。

【0434】反応容器内にシス-5, 6-ビス(ピバロイルオキシ)-1, 3-シクロヘキサジエンを入れた後、THFを蒸留して反応容器内に直接導入した。反応容器内をアルゴン雰囲気とし、-80℃でn-ブチルリチウムのヘプタン溶液を加えて1週間攪拌した。続いて所定量のエチレンオキシドを導入してさらに攪拌した。少量の塩酸を含んだ2mLの2-プロパノールを加えて反応を停止させた後、反応容器を開放した。反応液を3倍に濃縮した後、十分な量の石油エーテル中に滴下してポリマーを再沈させた。ポリマーを濾別した後、室温で真空乾燥させてジブロックコポリマーを得た。

【0435】ポリ(シス-5, 6-ビス(ピバロイルオキシ)-2-シクロヘキセン-1, 4-イルエン)のユニットはMw=65000、ポリエチレンオキシドのユニットはMw=13200で、Mw/Mn=1.5であった。

【0436】パターン形成

得られたジブロックコポリマーにラジカル発生剤として3, 3', 4, 4'-テトラキス(tert-ブチルパーオキシカルボニル)ベンゾフェノンを5重量%添加した混合物を、塩化メチレンに2重量%溶解して濾過した後、3インチ石英ガラス基板上に2500rpmでスピンコートしてパターン形成膜を形成した。基板を110℃で90秒間加熱して溶媒を留去した。その後、基板をオーブンに入れ、窒素雰囲気中において、150℃で5時間、200℃で5時間、300℃で5時間、350℃で30分加熱処理した。加熱処理後の基板表面をAFMで観察したところ、パターン形成膜の全面に直径約12nmの孔が形成されていることがわかった。

【0437】この試料に対し、CF₄ガス、0.01torr、進行波150W、反射波30Wの条件でリアクティブイオンエッチングを行い、基板をエッチングした。その後、O₂ガス、0.01torr、進行波150W、反射波30Wの条件でリアクティブイオンエッチングを行い、パターン形成膜の残渣を除去した。この条件では、有機物のみを効率的にアッシングできる。この結果、石英ガラス基板の全面に直径12nm、深さ25nmの孔が1平方μmあたり約2000個程度の密度でほぼ等間隔に形成されていた。

【0438】この石英ガラス基板の全面にスパッタリングにより15nmのCoPtCr薄膜を堆積した。CoPtCr薄膜上にスパッタリングにより10nmのカーボンを保護膜として堆積した後、テープバニッシュを行

なって異常突起を取り除き、潤滑剤を塗布して高密度磁気記録媒体を作製した。この媒体の垂直磁気異方性は2 kOeであった。

【0439】[実施例44]

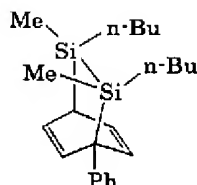
ジブロックコポリマーの合成

この例では、リビングアニオン重合法によりポリブチルメチルシラン鎖とポリエチレンオキシド鎖とからなるジブロックコポリマーを合成した。

【0440】モノマーとして下記化学式に示されるマスクジシレンとエチレンオキシドとを用い、開始剤としてsec-ブチルリチウムを用い、THF中、反応温度-78℃でモノマーを順次添加してジブロックコポリマーを合成した。ジブロックコポリマーを構成する各ブロックの分子量は、ポリブチルメチルシランが6500、ポリエチレンオキシドが13200であった。また、分子量分布(Mw/Mn)は1.1であった。

【0441】

【化18】



【0442】パターン形成

3インチシリコンウエハー上にポリアミド酸溶液(東レ社製セミコファインSP-341をN-メチル-2-ピロリドンで希釈したもの)をスピンコートした。その後、試料を窒素気流下において、150℃、250℃、350℃の順で1時間ずつ加熱して、厚さ30nmのポリイミドからなるパターントランスファー膜を形成した。

【0443】合成したジブロックコポリマーをTHFに2重量%溶解して濾過した後、ポリイミドからなるパターントランスファー膜上に2500rpmでスピンコートしてパターン形成膜を形成した。試料を110℃で90秒間加熱して溶媒を留去した。その後、試料をオープンに入れ、窒素雰囲気中において、150℃で5時間加熱処理した。次に、空気中において、試料に低圧水銀ランプから紫外線を照射した。再び試料をオープンに入れ、窒素雰囲気中において、150℃で1時間、200℃で5時間、300℃で5時間、350℃で30分加熱処理した。基板表面をAFMで観察したところ、パターン形成膜の全面に直径約13nmの孔が開いていることがわかった。

【0444】この試料に対し、O₂ガス、0.01torr、進行波150W、反射波30Wの条件でリアクティブイオンエッチングを行った。その結果、シリコンウエハー上のポリイミド膜(パターントランスファー膜)の全面に、直径13nm、深さ30nmの比較的アスペ

クト比の良好な孔を1平方μmあたり約2000個程度の密度でほぼ等間隔に形成されていた。このポリイミド多孔質膜をマスクとして、CF₄、0.01torr、進行波150W、反射波30Wの条件でRIEを行い、シリコンウエハーをエッチングした。続いてO₂、0.01torr、進行波150W、反射波30Wの条件でアッシングを行い、残存したポリイミド膜をエッチングした。この結果、シリコンウエハーの全面に直径14nm、深さ70nmのアスペクト比の高い孔を約2000個程度の密度でほぼ等間隔に形成されていた。

【0445】以上のように、ポリブチルメチルシラン鎖とポリエチレンオキシド鎖とからなるジブロックコポリマーから多孔質のマスクを形成でき、パターントランスファー膜であるポリイミド膜にアスペクト比の高いドットパターンを形成でき、さらに下地基板を良好に加工できることがわかった。

【0446】[実施例45]

ジブロックコポリマーの合成

この例では、リビングアニオン重合法によりポリエチレンオキシド(PEO)鎖とポリジメチルシロキサン(PDMSO)鎖とからなるジブロックコポリマー(PEO-b-PDMSO)を合成した。

【0447】反応開始剤としてポリエチレンオキシドマクロマーを用い、ヘキサメチルシクロトリシロキサンを重合した。溶媒のテトラヒドロフラン(THF)は金属ナトリウムを乾燥剤としてアルゴン気流下、2回蒸留した。ポリエチレンオキシドは片末端にOH基を有し、他端がメトキシ基でキャップされており、使用直前にベンゼン溶液から凍結乾燥した。重合装置として耐圧ガラス社製の加圧反応器を用いた。反応中は4気圧のアルゴン雰囲気とし、外気が系の内部に入らないように細心の注意を払った。

【0448】アルゴンを流しながら、反応容器中にポリエチレンオキシドを脱水ベンゼンに溶解した溶液を入れて、真空下、5時間かけて凍結乾燥した。真空下でTHFを蒸留して反応容器内に直接導入した。反応容器内を再度アルゴン雰囲気として、0℃でn-ブチルリチウムを加え、30℃で1時間攪拌した後、25℃でヘキサメチルシクロトリシロキサンを加えながら攪拌して重合した。反応溶液を少量抜き出し、GPCで分子量を測定した。測定された分子量に基づいて、ヘキサメチルシクロトリシロキサンを所望の分子量が得られるように計算して追加した。これらの一連の作業はアルゴン加圧下で行い、外気が混入しないように細心の注意を払った。GPCにより所望の分子量が得られたことを確認し、トリメチルクロロシランを加えて反応を停止させた後、反応容器を開放した。反応液を3倍に濃縮した後、十分な量の石油エーテル中に滴下してポリマーを再沈させた。ポリマーを濾別した後、室温で真空乾燥させてジブロックコポリマーを得た。

【0449】ポリエチレンオキシドブロックのMwは65000、ポリジメチルシロキサンプロックのMwは62000、Mw/Mn=1.20であった。

【0450】パターン形成

3インチシリコンウエハー上にボリアミド酸溶液（東レ社製セミコファインSP-341をN-メチル-2-ピロリドン（NMP）で希釈したもの）をスピコートした。この試料を、窒素気流下において、150℃、250℃、350℃の順で1時間ずつ加熱して厚さ30nmのポリイミドからなるパターントランスファー膜を形成した。

【0451】合成したジブロックコポリマーと、1,3,5,7,9,11,13-ヘプタシクロペンチル-15-ビニルペンタシクロ[9.5.1.1^{3,9}.1^{5,15}.17.13]オクタシロキサン（Vinyl-POSS）と、アゾビスイソブチロニトリルを重量比1:1:0.05で混合した混合物をTHFに2重量%溶解して濾過した。この溶液をポリイミドからなるパターントランスファー膜上に2500rpmでスピコートしてパターン形成膜を形成した。試料を60℃で90秒間加熱して溶媒を留去した。試料を窒素雰囲気中において、80℃で5時間加熱処理した。その後、パターン形成膜を塩酸蒸気に暴露した。次に、試料を窒素雰囲気中において、200℃で1時間、250℃で1時間、300℃で1時間、350℃で30分加熱処理した。試料表面をAFMで観察したところ、パターン形成膜の全面に直径約15nmの孔が開いていることがわかった。

【0452】この試料に対し、O₂ガス、0.01torr、進行波150W、反射波30Wの条件でリアクティブイオンエッチングを行った。その結果、シリコンウエハー上のポリイミド膜（パターントランスファー膜）の全面に直径15nm、深さ30nmの比較的アスペクト比の良好な孔をほぼ等間隔に形成されていた。このポリイミド多孔質膜をマスクとして、CF₄、0.01torr、進行波150W、反射波30Wの条件でRIEを行い、シリコンウエハーをエッチングした。続いて再びO₂、0.01torr、進行波150W、反射波30Wの条件で、残存したポリイミド膜をアッシングした。この結果、シリコンウエハーの全面に直径14nm、深さ70nmのアスペクト比の高い孔をほぼ等間隔に形成されていた。

【0453】[実施例46]

パターン形成

実施例45で合成したポリエチレンオキシドとポリジメチルシロキサンとのジブロックコポリマー、およびビフェニルテトラカルボン酸二無水物とp-フェニレンジアミンとから合成したボリアミド酸を、重量比1:1で混合した混合物をNMPに2重量%溶解して濾過した。この溶液を3インチシリコンウエハー上に2500rpmでスピコートしてパターン形成膜を形成した。試料を

60℃で90秒間加熱して溶媒を留去した後、窒素雰囲気中において80℃で5時間加熱処理した。その後、パターン形成膜を塩酸蒸気に暴露した。次に、試料を窒素雰囲気中において200℃で1時間、250℃で1時間、300℃で1時間、350℃で30分加熱処理した。試料表面をAFMで観察した結果、パターン形成膜の全面に直径約15nmの孔が形成されていることがわかった。

【0454】この多孔質膜をマスクとして、CF₄、0.01torr、進行波150W、反射波30Wの条件でRIEを行い、シリコンウエハーをエッチングした。続いてO₂、0.01torr、進行波150W、反射波30Wの条件で残存したポリマーをアッシングした。この結果、シリコンウエハーの全面に直径14nm、深さ5nmの孔がほぼ等間隔に形成されていた。

【0455】[実施例47]

ジブロックコポリマーの合成

この例では、リビングアニオン重合法によりポリエチレンオキシド（PEO）鎖とボリアクリロニトリル（PAN）鎖とからなるトリブロックコポリマー（PAN-PEO-PAN）を合成した。

【0456】反応開始剤として、ポリエチレンオキシドマクロマー（ポリエチレンオキシドのジソジウム塩）を用い、アクリロニトリルを重合した。溶媒のテトラヒドロフランおよびベンゼンは水素化リチウムアルミニウムを乾燥剤としてアルゴン気流下、2回蒸留して、その中にモレキュラーシーブズ4Aを投入した。モノマーのアクリロニトリルは飽和NaHSO₃水溶液、1%NaOHを含有した飽和NaCl水溶液、飽和NaCl水溶液の順で洗浄した後、塩化カルシウムを乾燥剤として減圧蒸留し、さらにアルゴン気流下、水素化カルシウムを乾燥剤として減圧蒸留し、その中にモレキュラーシーブズ4Aを投入した。ナトリウムナフタレンはTHF中、ナフタレンに金属ナトリウムを反応させて調製した。クラウンエーテル（ジシクロヘキシル-18-クラウン-6）はベンゼン溶液から凍結乾燥した後、ベンゼンに溶解した。ポリエチレンオキシドは両末端にOH基を有し、使用直前にベンゼン溶液から凍結乾燥した。重合装置として耐圧ガラス社製の加圧反応器を用いた。反応中は4気圧のアルゴン雰囲気とし、外気が系の内部に入らないように細心の注意を払った。

【0457】アルゴンを流しながら、反応容器中にポリエチレンオキシドを脱水ベンゼンに溶解した溶液を入れて、真空下、5時間かけて凍結乾燥した。真空下、THFを蒸留して反応容器内に直接導入した。反応容器を再度アルゴン雰囲気として、0℃でナトリウムナフタレンを加え、さらに30℃でクラウンエーテルのベンゼン溶液を加えて攪拌した。1時間攪拌後、-78℃でアクリロニトリルを加えて攪拌して重合した。反応溶液を少量抜き出し、GPCで分子量を測定した。測定された分子

量をもとに、アクリロニトリルを所望の分子量が得られるように計算して追加した。これらの一連の作業はアルゴン加圧下で行い、外気が混入しないように細心の注意を払った。GPCで所望の分子量が得られたことを確認し、少量の塩酸を含んだ2-プロパノールを2mL加えて反応を停止させた後、反応容器を開放した。反応液を3倍に濃縮した後、十分な量の石油エーテル中に滴下してポリマーを再沈させた。ポリマーを分別した後、室温で真空乾燥させてトリブロックコポリマーを得た。

【0458】ポリアクリロニトリルは $M_w=6500$ 、ポリエチレンオキシドは $M_w=13200$ で、 $M_w/M_n=1.40$ であった。

【0459】パターン形成

得られたPAN-PEO-PANトリブロックコポリマーの2重量%溶液を濾過した後、3インチ石英ガラス基板上に2500rpmでスピンコートしてパターン形成膜を形成した。試料を110℃で90秒間加熱して溶媒を留去した。その後、試料をオープンに入れ、窒素雰囲気中において、200℃で10分、次に135℃で10時間加熱処理した。200℃での加熱処理により膜が平坦化され、スピンコート後の履歴を消すことができる。また、135℃での加熱処理によりマイクロ相分離が効率よく進行する。次に、試料を空気中において200℃で24時間加熱処理した後、窒素雰囲気中において350℃で30分加熱処理した。加熱処理後の基板表面をAFMで観察したところ、パターン形成膜の全面に直径約12nmの孔が形成されていることがわかった。

【0460】この試料に対し、 CF_4 ガス、0.01torr、進行波150W、反射波30Wの条件でリアクティブイオンエッチングを行い、基板をエッチングした。その後、 O_2 ガス、0.01torr、進行波150W、反射波30Wの条件でリアクティブイオンエッチングを行い、パターン形成膜の残渣を除去した。

【0461】この結果、石英ガラス基板の全面に直径12nm、深さ20nmの孔が1平方 μm あたり約200個程度の密度でほぼ等間隔に形成されていた。この基板は、ハードディスクの基板などに用いることができる。

【0462】[実施例48] 実施例47で合成したPAN-PEO-PANトリブロックコポリマーに、可塑剤として10重量%のジオクチルフタレートを添加した。ブロックコポリマーのマイクロ相分離を形成するための熱処理条件を、窒素気流下において200℃で10分、次に135℃で1時間、空気中200℃で24時間、窒素気流下350℃で30分に設定した。これらの条件以外は、実施例47と同様にして、マイクロ相分離膜を形成した。このマイクロ相分離膜をマスクとしてエッチングを行った。その結果、基板に実施例47と同様な孔のパターンが形成された。以上のように、可塑剤を添加することによって熱処理時間を短縮することができた。

【0463】[実施例49] 実施例47で合成したPAN-PEO-PANトリブロックコポリマーの2重量%溶液を濾過した後、3インチ石英ガラス基板上に2500rpmでスピンコートしてパターン形成膜を形成した。試料を110℃で90秒間加熱して溶媒を留去した。試料をオープンに入れ、窒素雰囲気中において、200℃で10分、135℃で10時間加熱処理した。試料を空気中において200℃で24時間加熱処理した後、窒素雰囲気中において350℃で30分加熱処理した。次に、基板をフッ酸で1分間エッチングした。その後、アセトン中で超音波洗浄を行い、残っているポリマーを除去した。

【0464】この結果、石英ガラス基板の全面に直径15nm、深さ12nmの孔が1平方 μm あたり約200個程度の密度でほぼ等間隔に形成されていた。このようにドライエッチングプロセスを用いることなく、ウェットエッチングのみで基板のパターニングが可能であった。この基板は、ハードディスクの基板などに用いることができる。

【0465】[実施例50]

ジブロックコポリマーの合成

一方の末端がメトキシ基、他方の末端がOH基のポリエチレンオキシドを用い、実施例47で示した方法と同様の方法で、ポリエチレンオキシド(PEO)鎖とポリアクリロニトリル(PAN)鎖とからなるジブロックコポリマー(PAN-b-PEO)を合成した。ポリアクリロニトリルブロックの M_w は10600、ポリエチレンオキシドの M_w は35800、 $M_w/M_n=1.37$ であった。

【0466】パターン形成

石英ガラス基板上にCoPtCr磁性膜を形成した。この磁性膜上に上記のジブロックコポリマーからなるパターン形成膜を形成し、マイクロ相分離させた。その後、実施例49と同様に、CoPtCr磁性膜をウェットエッチングした。その結果、石英ガラス基板の全面に直径15nm、高さ12nmの突起状の磁性膜構造が1平方 μm あたり約1800個程度の密度でほぼ等間隔に形成されていた。

【0467】[実施例51] 石英基板上にポリアミド酸溶液(東レ社製セミコファインSP-341をN-メチル-2-ピロリドンで希釈したもの)をスピンコートした。この基板を、窒素気流下、150℃、250℃、350℃の順で1時間ずつ加熱して厚さ500nmのポリイミドからなる下層パターン転写膜を形成した。その上にアルミニウムを15nm蒸着して上層パターン転写膜を形成した。その上に実施例47と同様の方法で合成されたPAN-PEO-PANトリブロックコポリマーを厚さ80nmにスピンコートしてパターン形成膜を形成した。ポリアクリロニトリルブロックの M_w は144600、ポリエチレンオキシドブ

10

20

30

40

50

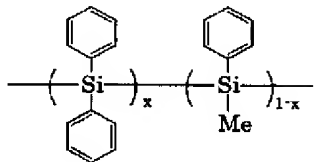
ックのMwは70700、Mw/Mn=1.41であった。次に、実施例47と全く同様の方法で、マイクロ相分離構造を有する多孔質のパターン形成膜を作製した。

【0468】この試料に対し、CF₄ガス、0.01torr、進行波150W、反射波30Wの条件でリアクティブイオンエッチングを行い、アルミニウムからなる上層パターントランスファー膜にパターン形成膜の相分離パターンを転写した。続いてO₂ガス、0.01torr、進行波150W、反射波30Wの条件でリアクティブイオンエッチングを行い、パターン形成膜の残渣を除去するとともに、上層パターントランスファー膜の開口部で露出しているポリイミドからなる下層パターントランスファー膜をエッチングした。さらにCF₄ガス、0.01torr、進行波150W、反射波30Wの条件でリアクティブイオンエッチングを行い、上層パターントランスファー膜を除去するとともに、下層パターントランスファー膜の開口部で露出している石英基板をエッチングした。再びO₂ガス、0.01torr、進行波150W、反射波30Wの条件でリアクティブイオンエッチングを行い、下層パターントランスファー膜を除去した。この結果、石英基板に直径110nm、深さ1200nmという非常にアスペクト比の高い孔が1平方μmあたり35個の密度で形成されていた。

【0469】[実施例52]シリコンウエハー上に膜厚500nmのSiO₂膜を形成した。SiO₂膜上に下記化学式で示されるポリシランのトルエン溶液を塗布し、膜厚100nmのポリシランのパターントランスファー膜を作製した。ポリシランパターントランスファー膜には酸化防止剤として0.5wt%の3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシトルエンを添加した。

【0470】

【化19】



【0471】ポリシランからなるパターントランスファー膜上に実施例50と同様の方法で合成したポリアクリロニトリル(Mw=12000)-ポリエチレンオキシド(Mw=28000)ジブロックコポリマーを塗布し、90℃で2分間ベークして40nmのパターン形成膜を形成した。試料をオープンに入れ、窒素雰囲気中において200℃で10分、次に135℃で10時間、空气中において200℃で24時間、窒素雰囲気中において350℃で30分加熱処理した。

【0472】このパターン形成膜をマスクとして、HB rガス流量50sccm、真空度80mTorr、励起

電力200Wの条件でポリシラン膜をエッチングした。その結果、ポリシラン膜にパターンを転写することができた。この上部にはパターン形成膜が残っており、パターン形成膜はマスクとして十分な耐性を持つことがわかった。次に、ポリシラン膜パターンをマスクとして、C₄F₈ガス流量50sccm、COガス流量10sccm、Arガス流量100sccm、O₂ガス流量3sccm、真空度10mTorr、励起電力200Wの条件でSiO₂膜をエッチングした。ポリシラン膜のエッチング耐性は十分であり、SiO₂膜に良好にパターンを転写することができた。残ったポリシラン膜は有機アルカリ水溶液または希フッ酸溶液で簡単に剥離することができた。

【0473】なお、ポリシランパターントランスファー膜に3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシトルエンを添加せずに上記と同様の操作を行ったところ、パターン形成膜とポリシランパターントランスファー膜とのエッチング選択比が30%低下した。

【0474】[実施例53]10インチの石英ガラス基板上に膜厚50nmの金電極を蒸着し、この上に膜厚100nmのSiO₂層を形成し、この上に膜厚50nmのアルミニウムを蒸着した。

【0475】ジブロックコポリマー(ポリアクリロニトリル:Mw=127700、ポリエチレンオキシド:Mw=1103000、Mw/Mn=1.30)とポリアクリロニトリル(Mw=45000、Mw/Mn=1.37)とを重量比21:79で混合した。この混合物をアセトニトリルに5重量%溶解し、濾過して溶液を調製した。この溶液を石英ガラス基板上にスピンコートし、110℃で乾燥して、膜厚970nmのパターン形成膜を形成した。

【0476】試料をオープンに入れ、窒素雰囲気中において200℃で10分、次に135℃で10時間、空气中において200℃で24時間、窒素雰囲気中において350℃で30分加熱処理して、パターン形成膜を多孔質化した。

【0477】この試料を、塩酸水溶液、続いてフッ酸でウェットエッチングして、アルミニウム層とSiO₂層にパターン形成層の相分離パターンを転写した。その後、O₂アッシャーでアッシングを行い、パターン形成層の残渣を取り除いた。

【0478】この結果、アルミニウム層およびSiO₂層に直径840nmの孔が、300μm×100μmの単位面積あたり約23000個の密度で形成されていた。孔の直径の分布は±10%以内と非常に揃っていた。これは分子量の揃ったブロックコポリマーを用いたためであると考えられる。また、ホモポリマーの海の中にブロックコポリマーの島が存在するため、孔の位置はある程度ランダムに形成されていた。このため、この試料を三電極構造のフィールド・エミッション・ディスプレイ

レー(FED)の多孔質ゲート電極に用いれば、電極の規則性に起因する干渉縞が発生することはないと予想される。したがって、本実施例の方法はFEDの多孔質ゲート電極の製造に好適に適用することができる。

【0479】[実施例54] 実施例53のジブロックコポリマーとポリアクリロニトリルホモポリマーとの混合物に、可塑剤として10重量%のジオクチルフタレートを追加した。マイクロ相分離を形成するための熱処理条件を、窒素気流下において200℃で10分、次に135℃で1時間、空气中200℃で24時間、窒素気流下350℃で30分に設定した。これらの条件以外は、実施例53と同様にして、マイクロ相分離膜を形成した。このマイクロ相分離膜をマスクとしてエッチングを行った。その結果、基板に実施例53と同様な孔のパターンが形成された。以上のように、可塑剤を追加することによって熱処理時間を短縮することができた。

【0480】[実施例55] 銅板の表面に金をスパッタリングした。金膜上に、ジブロックコポリマー(ポリメチルフェニルシランMw=135000, PMMA:Mw=61000, Mw/Mn=1.10)の10%PGME A溶液を塗布して、デシケーター内で9日間かけて乾燥した。形成されたフィルムの厚さは0.2mmであった。このフィルムを3日間真空乾燥した。このフィルムから超薄膜を切り出し、透過型電子顕微鏡で観察した。その結果、ポリシラン相およびPMMA相のいずれも連続した、3次元のバイコンティニュアス構造となっていることが確認された。

【0481】この試料に電子線を150kGyの照射量で照射した後、空气中において150℃で2時間、200℃で12時間、さらにアルゴン気流下において500℃で1時間加熱処理した。透過型電子顕微鏡(TEM)観察したところ、PMMA相がなくなり、ポリシラン相がスポンジ状に連続した構造が観察された。この構造は元の3次元バイコンティニュアス構造とほぼ同等であり、ナノメーターオーダーで規則正しい連続空孔が形成されていた。

【0482】この多孔質膜が形成された銅板を作用極、他の銅板を対極、飽和カロメル電極を参照電極として電解銅めっきを行った。電解質溶液として飽和硫酸銅水溶液を用い、電解電圧を-0.1V vs SCEに設定した。その結果、多孔質膜の空孔中に銅が充填されたナノコンポジット膜を作製できた。

【0483】[実施例56] ポリシラン-ポリエチレンオキシド系ジブロックコポリマーの合成モノマーとしてマスクジシレンおよびエチレンオキシドを用いた。開始剤としてsec-ブチルリチウムを用いた。THF中、反応温度-78℃でモノマーを順次添加してリビングアニオン重合法により、ポリブチルメチルシラン鎖とポリエチレンオキシド鎖とからなるジブロックコポリマーを合成した。ジブロックコポリマーのMwは7050

0、Mw/Mn=1.2、ポリシランユニットのMwは14500、ポリエチレンオキシドユニットのMwは56000であった。

【0484】石英基板上にポリアミド酸溶液(東レ社製セミコファインSP-341をN-メチル-2-ピロリドンで希釈したもの)をスピンコートした。この基板を窒素気流下において150℃、250℃、350℃の順で1時間ずつ加熱してポリイミド膜(パターントランスファー膜)を形成した。このポリイミド膜上に上記で合成したジブロックコポリマーの溶液を塗布してパターン形成膜を形成した。パターン形成膜に高圧水銀ランプから紫外線を照射してポリシラン鎖を光酸化した。この試料を、空气中において150℃で2時間、窒素雰囲気中において200℃で2時間、250℃で2時間、350℃で30分加熱処理して多孔質化した。この多孔質膜をマスクとして、O₂ガス、0.01torr、進行波150W、反射波30Wの条件でリアクティブイオンエッチングを行った。このとき光酸化されたポリシラン膜のエッチング耐性は十分であり、ポリイミド膜に良好にパターンを転写することができた。さらに、ポリイミド膜をマスクとして基板をエッチングした。その結果、基板の全面に直径14nm、深さ10nmの孔が1平方μmあたり約2400個程度の密度でほぼ等間隔に形成されていた。

【0485】[実施例57] 実施例43で用いたのと同様のジブロックコポリマーを塩化メチレンに1重量%溶解して濾過した。この溶液に、ポリマー重量の1%のテトラブチルアンモニウム・ヘキサクロロプラチネート(IV)を追加した。この溶液をSiO₂基板上にキャストして厚さ20nmのパターン形成膜を製膜した。この試料を110℃で90秒間加熱して溶媒を留去した。その後、試料をオープンに入れ、窒素雰囲気中において、150℃で5時間、200℃で5時間、300℃で5時間、350℃で30分加熱処理した。

【0486】この試料に対し、CF₄、0.01torr、進行波150W、反射波30Wの条件でリアクティブイオンエッチングを行い、SiO₂基板をエッチングした。この結果、基板の全面に直径12nm、深さ25nmの孔が1平方μmあたり約2000個程度の密度でほぼ等間隔に形成されていた。さらに、この孔には白金粒子が沈着していた。この白金を核にして磁性膜を成長させることにより、ハードディスク用磁気記録媒体を作製できた。

【0487】[実施例58]
グラフトコポリマーの合成

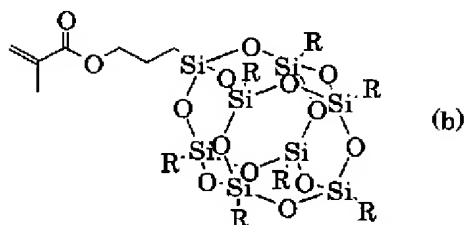
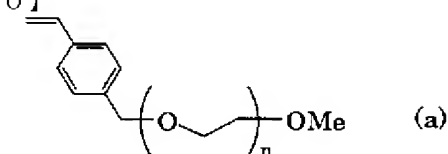
下記化学式に示されるスチレン末端ポリエチレンオキシドマクロマー(a)(Mw=14100, Mw/Mn=1.04)およびポリシルセスキオキサン誘導体モノマー(b)(ここで、Rはヘキシル基)のTHF混合溶液にラジカル開始剤としてAIBNを加え、アルゴン雰囲気

105

気下、60℃、60時間加熱して、ラジカル共重合によりグラフトコポリマーを合成した。グラフトコポリマーのMwは101000、Mw/Mn=2.1、ポリシルセスキオキサン誘導体ユニットのMwは16400、ポリエチレンオキシドマクロマーユニットのMwは84600であった。

【0488】

【化20】



【0489】このグラフトポリマーを乳酸エチルに2重量%溶解し、基板上に塗布して自然乾燥することによりパターン形成膜を形成した。この試料を110℃で90秒間加熱して溶媒を留去した。この試料を、200℃で1時間、350℃で5時間加熱処理して、パターン形成膜を多孔質化した。この試料に対し、CF₄、0.01 torr、進行波150W、反射波30Wの条件でリアクティブイオンエッチングを行い、基板をエッチングした。その結果、基板上に直径18nm、高さ10nmの突起が多数形成されていた。

【0490】【実施例59】ブロックコポリマー（ポリアクリロニトリルMw=137000、ポリプロピレンオキシドMw=32000、Mw/Mn=1.45）の10%NMP溶液をテフロンシャーレに入れ、アルゴン気流下、デシケーター内で9日間かけて乾燥した。形成されたフィルムの厚さは0.2mmであった。このフィルムを3日間真空乾燥した。このフィルムから超薄膜を切り出し、透過型電子顕微鏡で観察した。その結果、ポリアクリロニトリル相のマトリックス中にシリンダー状のポリプロピレンオキシド相が形成されたシリンダー構造となっていることが確認された。

【0491】この試料に電子線を20kGyの照射量で照射した。この試料を、空気中において150℃で2時間、200℃で12時間、さらにアルゴン気流下において500℃で1時間、1200℃で1時間加熱処理した。この試料をTEM観察したところ、空孔径約20nmのシリンダー構造を保持したハニカム状多孔質カーボンが形成されていることがわかった。この多孔質カーボ

106

ンはカーボン電極として良好に用いることができる。

【0492】また、ポリアクリロニトリルMw=69000、ポリプロピレンオキシドMw=14000、Mw/Mn=1.42のポリアクリロニトリル-プロピレンオキシドジブロックコポリマーを用いた他は、上記と同様に多孔質カーボンを作製した。この場合、多孔質カーボンの空孔径は約9nmであった。

【0493】【実施例60】ジブロックコポリマー（ポリアクリロニトリルMw=137000、ポリプロピレンオキシドMw=62000、Mw/Mn=1.45）の10%NMP溶液をテフロンシャーレに入れ、デシケーター内で9日間かけて乾燥した。形成されたフィルムの厚さは10μmであった。このフィルムを3日間真空乾燥した。このフィルムから超薄膜を切り出し、透過型電子顕微鏡で観察した。その結果、ポリアクリロニトリル相およびポリプロピレンオキシド相のいずれも連続した、3次元のバイコンティニュアス構造となっていることが確認された。

【0494】この試料に電子線を20kGyの照射量で照射した。この試料を空気中において150℃で2時間、200℃で12時間、さらにアルゴン気流下において500℃で1時間、1200℃で1時間加熱処理した。TEM観察により、バイコンティニュアス構造を保持した多孔質カーボンが形成されていることがわかった。この多孔質カーボンはカーボン電極として良好に用いることができる。

【0495】【実施例61】ジブロックコポリマーA（ポリアクリロニトリルMw=68000、ポリプロピレンオキシドMw=32000、Mw/Mn=1.45）の10%溶液をテフロンシャーレに入れ、デシケーター内で9日間かけて乾燥してフィルムを作製した。ジブロックコポリマーA溶液には塩化白金酸と塩化ルテニウムを添加した（Pt:Ru=1:1）。同様に、ジブロックコポリマーB（ポリアクリロニトリルMw=137000、ポリプロピレンオキシドMw=62000、Mw/Mn=1.45）の10%溶液をテフロンシャーレに入れ、デシケーター内で9日間かけて乾燥したフィルムを作製した。作製されたフィルムの厚さはいずれも10μmであった。これらのフィルムを3日間真空乾燥した。これらのフィルムから超薄膜を切り出し、透過型電子顕微鏡で観察した。その結果、いずれのフィルムも、ポリアクリロニトリル相とポリプロピレンオキシド相が互いに絡み合ったミクロ相分離構造を有することが確認された。ジブロックコポリマーA膜をホルマリンで処理してPtおよびRu微粒子を生成させた。

【0496】アプリケーションを用い、ポリアミド酸溶液（東レ社製セミコファインSP-341をN-メチル-2-ピロリドンで希釈したもの）をシリコンウエハー上に塗布した後、溶媒が蒸発しないようにウエハーをすばやく多量の純水中に入れ、5時間浸漬した。フィルムを

50℃で8時間真空乾燥した後、170℃で8時間さらに真空乾燥した。次に、フィルムを窒素雰囲気中において、200℃、250℃、300℃、350℃で1時間ずつ加熱処理して、平均孔径約0.5μmの三次元多孔質ポリイミド膜を得た。

【0497】ジブロックコポリマーA膜、ジブロックコポリマーB膜、および多孔質ポリイミド膜を積層して圧着した。この積層膜を空気中において150℃で2時間、200℃で12時間、さらにアルゴン気流下において500℃で1時間、1200℃で1時間加熱処理した。試料の断面をTEM観察したところ、それぞれ孔径が約20nm、40nm、0.1~0.5μmの三層の多孔質カーボン積層膜が形成されていた。

【0498】一方、ジブロックコポリマーB（ポリアクリロニトリルMw=137000、ポリプロピレンオキシドMw=62000、Mw/Mn=1.45）に、ジブロックコポリマーBを凝集防止剤として生成させた平均粒径5nmのPt微粒子を含むコロイド溶液を混合し、膜厚10μmのキャスト膜を形成した。このジブロックコポリマーB膜のミクロ相分離構造の界面にはPt微粒子が偏析していた。この膜を空気中において150℃で2時間、200℃で12時間、さらにアルゴン気流下において500℃で1時間、1200℃で1時間加熱処理してPt分散多孔質カーボン膜を作製した。

【0499】メタノール燃料極となる三層の多孔質カーボン積層膜のうち孔径20nmの多孔質層上に厚さ50μmのナフィオン117（デュポン社製）からなる電解質膜を製膜した後、空気極となるPt分散多孔質膜を積層することにより、厚さ0.1mmという薄型の直接メタノール型燃料電池セルを作製した。このセルにメタノールと空気を供給して60℃で運転したところ、継続的な発電が確認された。

【0500】[実施例62]界面活性剤としてポリオキシエチレン(23)ラウリルエーテル（和光純薬工業社製）3.5g、グリセリン0.2g、熱硬化性樹脂の前駆体としてフルフリルアルコール3.4g、および塩酸1.1gを、水29gに溶解した。この水溶液にイソオクタン33gを添加して激しく攪拌した後、60℃で1ヶ月間反応させた。反応液をろ過して沈殿を分別した後、沈殿を水洗し、真空乾燥して1.0gの黒色のカーボン前駆体粉末を得た。この粉末を空気中において200℃で2時間、つづいて窒素気流下において500℃で1時間焼成して0.4gのカーボン構造体を得た。

【0501】図11および図12に、カーボン構造体のSEM写真を示す。図に示されるように、カーボン構造体は全体が球状であり、かつ表面に円形の構造を有する複合的な構造を有していることがわかった。

【0502】上記の水溶液に三塩化チタンの20wt%塩酸溶液0.2gを添加した以外は、上記と同様にして反応および焼成を行った。この場合、0.8gのカーボ

ン構造体を得られた。このように三塩化チタンを添加したことによって収量が向上した。

【0503】[実施例63]

ブロックコポリマーの合成

1, 2-ポリブタジエン鎖とポリエチレンオキシド鎖からなるジブロックコポリマーをリビング重合法によって合成した。1, 2-ポリブタジエン鎖はMw=65000、ポリエチレンオキシド鎖はMw=13200で、Mw/Mn=1.1であった。

10 【0504】パターン形成

得られたジブロックコポリマーに3重量%の3, 3', 4, 4'-テトラキス(4-ヒドロキシベンゾイル)ベンゾフェノンを添加した混合物の2重量%溶液をろ過した。この溶液を3インチ石英ガラス基板上に2500rpmでスピコートしてパターン形成膜を形成した。試料をオープンに入れ、窒素雰囲気中において、135℃で2時間、170℃で1時間加熱処理した。170℃の加熱処理によって1, 2-ポリブタジエン鎖が三次元架橋する。さらに、試料を空気中において、170℃で30分間加熱処理した。加熱処理後の基板表面をAFMで観察したところ、パターン形成膜の全面に直径約13nmの孔が形成されていることがわかった。

【0505】この試料に対し、CF₄ガス、0.01torr、進行波150W、反射波30Wの条件でリアクティブイオンエッチングを行った。その後、O₂ガス、0.01torr、進行波150W、反射波30Wの条件でリアクティブイオンエッチングを行い、パターン形成膜の残渣を除去した。

【0506】この結果、石英ガラス基板の全面に直径13nm、深さ15nmの孔を1平方μmあたり約2000個程度の密度でほぼ等間隔に形成することができた。この基板の全面にスパッタリングにより15nmのCoPtCr薄膜を堆積した。CoPtCr薄膜上にスパッタリングにより10nmのカーボンを保護膜として堆積した後、テープバニッシュを行って異常突起を取り除き、潤滑剤を塗布して高密度磁気記録媒体を作製した。この媒体の垂直磁気異方性は1.8kOeであった。

【0507】[実施例64]

パターン形成

40 実施例63で用いたのと同じジブロックコポリマーに3重量%の3, 3', 4, 4'-テトラキス(4-ヒドロキシベンゾイル)ベンゾフェノンを添加した混合物の2重量%溶液をろ過した。この溶液を3インチ石英ガラス基板上に2500rpmでスピコートしてパターン形成膜を形成した。試料をオープンに入れ、窒素雰囲気中において135℃で2時間、170℃で1時間加熱処理した。170℃の加熱処理によってポリブタジエン鎖が三次元架橋する。さらに、試料を空気中において、170℃で30分間加熱処理した。加熱処理後の基板表面をAFMで観察したところ、パターン形成膜の全

面に直径約13nmの孔が形成されていることがわかった。

【0508】この試料に対し、 CF_4 ガス、0.01torr、進行波150W、反射波30Wの条件でリアクティブイオンエッチングを行った。エッチング後、さらにフッ酸処理した。この試料を塩化スズ(II)溶液(SnCl_2 1.0g/Lに37%濃硫酸1.0mL/Lを加えたもの)に20秒浸漬した後、純水で洗浄した。続いてこの試料を塩化パラジウム溶液(PdCl_2 0.1g/Lに37%濃塩酸0.1mL/Lを加えたもの)に20秒浸漬した後、純水で洗浄した。以上のように、基板を塩化スズ(II)溶液および塩化パラジウム溶液に浸漬する操作を数回繰り返した。

【0509】この結果、石英ガラス基板の全面に直径10nm程度のドット状のパラジウムが1平方 μm あたり約2000個程度の密度でほぼ等間隔に並んだ構造が得られた。この基板の全面にスパッタリングにより15nmの CoPtCr 薄膜を堆積した。 CoPtCr 薄膜上にスパッタリングにより10nmのカーボンを保護膜として堆積した後、テープバニッシュを行って異常突起を取り除き、潤滑剤を塗布して高密度磁気記録媒体を作製した。

【0510】上記のドット状のパラジウムは、マスクやドット状電極としても用いることが可能である。

【0511】[実施例65] 3,5-ジアミノベンゾエートで末端処理したポリエチレンオキシド(重量平均分子量 $M_w=20000$)とパラフェニレンジアミンとピロメリット酸無水物とを反応させ、ポリエチレンオキシド鎖をグラフト鎖として有するポリアミド酸を合成した。ポリアミド酸部とポリエチレンオキシド部の重量比を1:2とした。合成したポリアミド酸30重量部にビス(4-マレイミドフェニル)メタン1重量部を加え、N-メチルピロリジノン溶液とした。この溶液を、アプリケーションナーを使用してガラス板に塗布して厚さ10 μm のシートを作製した。このシートを窒素気流下において150℃、250℃、350℃で各1時間加熱処理して多孔質シートを得た。得られた多孔質シートは、三次元網目状に高度に分岐したポリイミドのシリンダー相からなる、バイコンティニユアス相分離構造が転写された多孔質構造を有していた。

【0512】得られたポリイミド多孔質シートにポリ(2-ブロモエチル)シルセスキオキサン溶液を含浸し、紫外線を照射し、80℃で加熱処理するプロセスを5回繰り返して、多孔質シートの空孔中にポリ(2-ブロモエチル)シルセスキオキサンを十分に充填した。多孔質シートを800Wで1torrの条件で酸素アッシングした。その結果、ポリイミド多孔質シートの多孔質構造を鋳型として転写されナノ構造を有するシリカ多孔質体が作製された。

【0513】アクリロニトリルに10重量%の3,

3', 4, 4'-テトラキス(ト-ブチルパーオキシカルボニル)ベンゾフェノンを含浸した混合液を調製した。この溶液をシリカ多孔質体に含浸した。シリカ多孔質体に紫外線を照射してアクリロニトリルを重合し硬化した。この構造体を空気中において210℃で24時間加熱した後、窒素気流下において210℃から毎分10℃の昇温速度で800℃まで加熱処理してカーボン化した。このシリカとカーボンの複合体をフッ酸処理してシリカを溶出させた。この結果、ポリイミド多孔質シート10のモルフォロジーを反映した連続空孔を有する多孔質カーボンが作製された。

【0514】[実施例66] 分子量65000のPSと分子量13000のPMMAとのブロックコポリマーと、PMMAで被覆された白金微粒子を用意した。ブロックコポリマーに1重量%のPMMA被覆白金微粒子を添加した。得られた混合物をエチルセロソルブアセートに溶解して10重量%の溶液を調製した。

【0515】この溶液を3インチ径のSiO基板上に2500rpmでスピコートした。この基板を110℃で90秒間加熱して溶媒を気化させた。この基板をオーブンに入れ、窒素雰囲気中において、210℃で10分間、続いて135℃で10時間アニールした。原子間力顕微鏡の位相モードでSiO基板の表面を観察した結果、直径約17nmのPMMAの島がPSの海の中に形成されていることが確認された。

【0516】この試料に対して、 CF_4 、0.01torr、進行波150W、反射波30Wの条件でRIEを行い、PMMAを選択的にエッチングし、さらに残存したPSのパターンをマスクとして露出した下地をエッチングした。この試料に対して、 O_2 、0.01torr、進行波150W、反射波30Wの条件でアッシングを行い、PSからなるマスクを除去した。

【0517】SEMとAFMにより、3インチ径のSiO基板の全面に直径20nm程度の孔がほぼ等間隔に形成されていることが観察された。また、孔の中心に、白金微粒子が凝集しているのが観察された。

【0518】[実施例67] 分子量26000のポリスチレンと分子量5600のポリ(2-ビニルピリジン)とのブロックコポリマー、ポリ(2-ビニルピリジン)で被覆された白金微粒子、およびポリメチルアクリレートで被覆された白金微粒子を用意した。ブロックコポリマーに2種のポリマー被覆白金微粒子を1重量%ずつ添加した。得られた混合物をジグライムに溶解して10重量%の溶液を調製した。

【0519】この溶液を3インチ径のSiO基板上に2500rpmでスピコートした。この基板を110℃で90秒間加熱して溶媒を気化させた。この基板をオーブンに入れ、窒素雰囲気中において、210℃で10分間、続いて135℃で10時間アニールした。

【0520】この試料に対して、 O_2 、0.01torr

r、進行波150W、反射波30Wの条件で全面アッシングを行い、ブロックポリマーを除去した。この結果、白金微粒子のみが基板に残った。

【0521】SEMとAFMにより、基板の全面に粒径4nm程度の白金微粒子が、平均25nm程度の三角格子を形成して分散していることが観察された。

【0522】100Wで1分間、基板表面を軽くスパッタエッチングした後、2Paの圧力でCOPtをスパッタし、白金を種にして厚さ20nmの磁性層を成長させた。ヒステリシス曲線より磁性層の保磁力を求めた結果、13kOeであった。

【0523】比較のために、金属微粒子が分散しているガラス基板に同様に磁性層を成長させた。この磁性層の保磁力は5kOeであった。

【0524】[実施例68] 実施例67のポリ(2-ビニルピリジン)で被覆された白金微粒子の代わりに、分子量4800のPSと分子量4300のポリ(2-ビニルピリジン)とからなるブロックコポリマーで被覆された白金微粒子を用いた。実施例67で用いたブロックコポリマーにブロックコポリマー被覆白金微粒子を1重量%添加した。得られた混合物をエチルセロソルブアセテートに溶解して10重量%の溶液を調製した。

【0525】この溶液を3インチ径のSiO₂基板上に2500rpmでスピコートした。この基板を110℃で90秒間加熱して溶媒を気化させた。この基板をオーブンに入れ、窒素雰囲気中において、210℃で4時間、続いて135℃で10時間アニールした。

【0526】原子間力顕微鏡の位相モードで観察したところ、直径17nm程度のポリ(2-ビニルピリジン)の島がPSの海の中に形成され、島と海との界面に金属微粒子が局在しているのが観察された。

【0527】この試料に対して、CF₄、0.01torr、進行波150W、反射波30Wの条件でRIEを行い、ポリ(2-ビニルピリジン)を選択的にエッチングし、さらに残存したPSのパターンをマスクとして露出した下地をエッチングした。この試料に対して、O₂、0.01torr、進行波150W、反射波30Wの条件でアッシングを行い、PSからなるマスクを除去した。

【0528】SEMとAFMにより3インチ径のSiO₂基板の全面に直径20nm程度の孔がほぼ等間隔に形成されていることが観察された。また、孔のエッジに白金微粒子が偏在しているのが観察された。

【0529】[実施例69] 図9に示すフィールド・エミッション・ディスプレイ(FED)素子を製造する他の方法について説明する。実施例27と同様に、絶縁基板101上にカソード導体102を形成し、このカソード導体102の一部をエッチングする。カソード導体102を覆うように、抵抗層103を形成し、この抵抗層103をパターニングして複数の端子部103Aを形成

する。カソード導体102および抵抗層103を覆うように絶縁層104を形成し、絶縁層104上にゲート導体105を成膜する。

【0530】次に、レジストをパターニングして、ゲート配線とエミッター配線の交差部を保護する。ゲート導体105上に、実施例66で用いたPS-PMMAジブロックコポリマーとPMMA被覆白金微粒子との混合物の溶液をスピコートして乾燥した後、アニールを行い、マイクロ相分離膜を形成する。このマイクロ相分離膜に対して、CF₄ガスを用いてRIEを行い、マイクロ相分離膜のPMMAを選択的にエッチングし、さらに残存したPSのパターンをマスクとしてゲート導体105をエッチングしてパターンを転写する。その後、O₂アッシャーでアッシングを行い、残存した有機物を除去する。こうして、ゲート導体105に直径約840nmの多数の開口部106を形成する。バッファード弗酸(BHF)等を用いたウェットエッチングまたはCHF₃等のガスを用いたRIEにより、開口部106の絶縁層104を抵抗層103が露出するまで除去する。この結果、開口部106の底に白金微粒子が沈着していることが確認された。

【0531】次いで、電子ビーム(EB)蒸着法を用いてアルミニウムを斜め蒸着することにより剥離層を形成する。EB蒸着法により、剥離層の上にモリブデンを垂直方向に正蒸着し、開口部106内にモリブデンをコーン状に堆積し、エミッター107を形成する。その後、燐酸等の剥離液により剥離層を除去し、FED素子を製造する。

【0532】[実施例70] 分子量83000のポリ(2-ビニルピリジン)と分子量78000のポリ(メチルアクリレート)とのブロックコポリマー、ポリ(2-ビニルピリジン)で被覆された白金微粒子、およびポリメチルアクリレートで被覆された白金微粒子を用意した。ブロックコポリマーに対して2種のポリマー被覆白金微粒子を1重量%ずつ添加した。この混合物をTHFに溶解して10重量%の溶液を調製した。この溶液をテフロンシートシャーレに入れ、10日間溶媒を蒸発させた。さらに真空中において60℃で3日間乾燥して、0.2mm厚さの第1の膜を得た。

【0533】分子量143000のポリ(2-ビニルピリジン)、およびポリ(2-ビニルピリジン)で被覆された白金微粒子を用意した。ホモポリマーに対して1重量%のポリマー被覆白金微粒子を添加した。この混合物をTHFに溶解して10重量%の溶液を調製した。この溶液をテフロンシートシャーレに入れ、10日間溶媒を蒸発させた。さらに真空中において60℃で3日間乾燥して、0.05mm厚さの第2の膜を得た。

【0534】分子量160000のポリメチルアクリレート、およびポリメチルアクリレートで被覆された白金微粒子を用意した。ホモポリマーに対して1重量%のポ

113

リマー被覆白金微粒子を添加した。この混合物をTHFに溶解して10重量%の溶液を調製した。この溶液をテフロンシートシャーレに入れ、10日間溶媒を蒸発させた。さらに真空中において60℃で3日間乾燥して、0.05mm厚さの第3の膜を得た。

【0535】第2の膜、第1の膜および第3の膜を重ね、窒素雰囲気中において、160℃で40時間アニールした。TEMにより、第1の膜にラメラ構造が形成されているのが観察された。さらに240℃で10時間アニールした。再びTEMで観察したところ、ポリマーが焼成され、白金が連続体になっていた。この構造体の上下にアルミニウムを蒸着して電極を形成した。この構造体を1cm×1cmに切り取ってキャパシタを作製した。

【0536】[実施例71] 分子量35000のポリスチレンと分子量70000のポリエチレンオキシドとのブロックコポリマー、およびこのブロックコポリマーで被覆された白金微粒子を用意した。ブロックコポリマーに対して1重量%のポリマー被覆白金微粒子を添加した。この混合物をTHFに溶解して10重量%の溶液を調製した。この溶液をテフロン(登録商標)シートシャーレに入れ、10日間溶媒を蒸発させた。さらに真空中において60℃で3日間乾燥して、0.05mm厚さの膜を得た。この膜を窒素雰囲気中において、140℃で40時間アニールした。TEMにより、膜にシリンダー構造が形成されているのが観察された。さらに240℃で10時間アニールした。膜を再びTEMで観察したところ、図13に示すようにポリマー61中に多数の空孔62が形成され、空孔62に面するの壁に多数の白金微粒子63が付着していた。この薄膜を、燃料電池のカソード触媒層として使用した。

【0537】分子量35000のポリスチレンと分子量70000のポリエチレンオキシドとブロックコポリマー、およびこのブロックコポリマーで被覆されたルテニウム微粒子を用意した。ブロックコポリマーに対して1重量%のポリマー被覆ルテニウム微粒子を添加した。この混合物をTHFに溶解して10重量%の溶液を調製した。この溶液をテフロンシートシャーレに入れ、10日間溶媒を蒸発させた。さらに真空中において60℃で3日間乾燥させ、0.05mm厚さの膜を得た。この膜を窒素雰囲気中において、140℃で40時間アニールした。この間に、膜にシリンダー構造が出現しているのが、TEM観察で確認された。240℃で10時間アニールした。膜を再びTEM観察したところ、図13に示すように多数の空孔が形成され、空孔の壁に多数のルテニウム微粒子が付着していた。この薄膜を、燃料電池のアノード触媒層として使用した。

【0538】図7に示す直接メタノール燃料電池を作製した。アノード触媒層11とカソード触媒層14との間にプロトン伝導体からなる電解質膜16を挟んだ。アノ

114

ード触媒層11側に多孔質の燃料気化層12および燃料浸透層13を設けた。カソード触媒層14側に保水ガスチャンネル14を設けた。

【0539】比較のために、膜のマトリックスに白金触媒が埋め込まれたカソード触媒層と、膜のマトリックスにルテニウム触媒が埋め込まれたアノード触媒層を用い、図7に示す直接メタノール燃料電池を作製した。

【0540】本実施例の燃料電池は、比較例の燃料電池と比較して、発電効率が2倍以上に上昇した。

【0541】

【発明の効果】以上説明したように本発明によれば、かなりの規則性をもったナノメーターオーダーのパターンを形成できる材料および方法を提供することができる。さらに、このような材料を用いて、磁気記録媒体、フィールド・エミッション・ディスプレイのゲート電極、電気化学セルのセパレーターを簡便に製造できる方法を提供できる。したがって、例えば磁性体結晶粒子の粒径を必要以上に小さくすることなく高密度記録が可能な磁気記録媒体を提供することができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明に係るブロックコポリマーのマイクロ相分離構造の例を示す原子間力顕微鏡(AFM)写真。

【図2】本発明に係るブロックコポリマーのマイクロ相分離構造の例を示す模式図。

【図3】各種ポリマーのN/(Nc-No)値とドライエッチング速度との関係を示す図。

【図4】本発明の磁気記録媒体の製造方法を示す断面図。

【図5】本発明に係る電気化学セルの断面図。

【図6】本発明に係る他の電気化学セルの断面図。

【図7】本発明に係る直接メタノール型燃料電池の断面図。

【図8】本発明に係るキャパシタの製造工程を示す断面図。

【図9】本発明に係るフィールド・エミッション・ディスプレイの断面図。

【図10】本発明に係る他のフィールド・エミッション・ディスプレイの断面図。

【図11】本発明で製造されたカーボン構造体のSEM写真。

【図12】本発明で製造されたカーボン構造体のSEM写真。

【図13】本発明に係る燃料電池の触媒層を示す斜視図。

【符号の説明】

- 1…基板
- 3…Bポリマー相
- 4…Aポリマー相
- 5…金属微粒子
- 6、7…孔

- 11…アノード触媒電極
 12…燃料気化層
 13…燃料浸透層
 14…カソード触媒電極
 15…保水ガスチャンネル
 16…電解質膜
 21…A-Bブロックコポリマー
 22…AまたはBホモポリマー
 23…金属微粒子
 61…ポリマー
 62…空孔
 63…白金微粒子
 71…正極
 72…負極
 73…セパレーター
 101…絶縁基板
 102…カソード導体

- 103…抵抗層
 104…絶縁層
 105…ゲート導体
 106…開口部
 107…エミッター
 201…ガラス基板
 202…エミッター配線
 203…SiO₂膜
 204…ゲート配線
 10 205…開口部
 206…抵抗層
 207…微粒子エミッター層
 208…スペーサー
 211…フェースプレート
 212…アノード電極層
 213…蛍光層

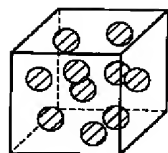
【図1】



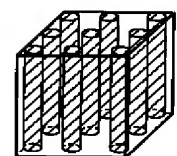
(A)

(A)

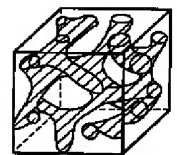
【図2】



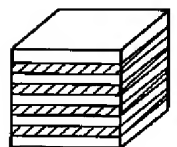
(B)



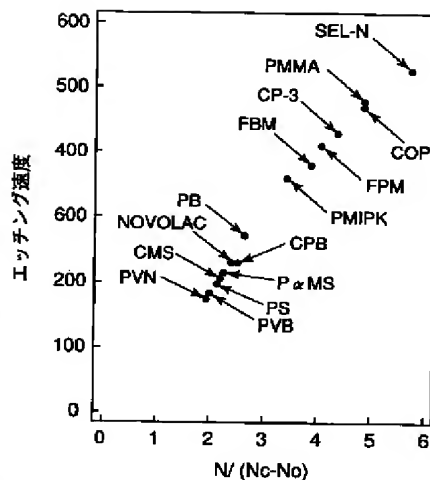
(C)



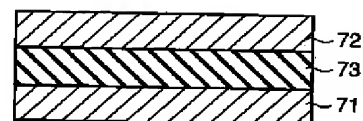
(D)



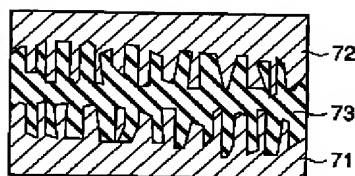
【図3】



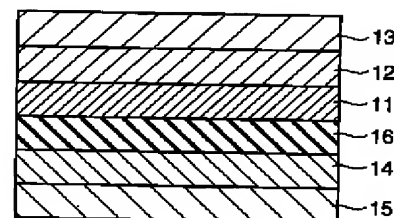
【図5】



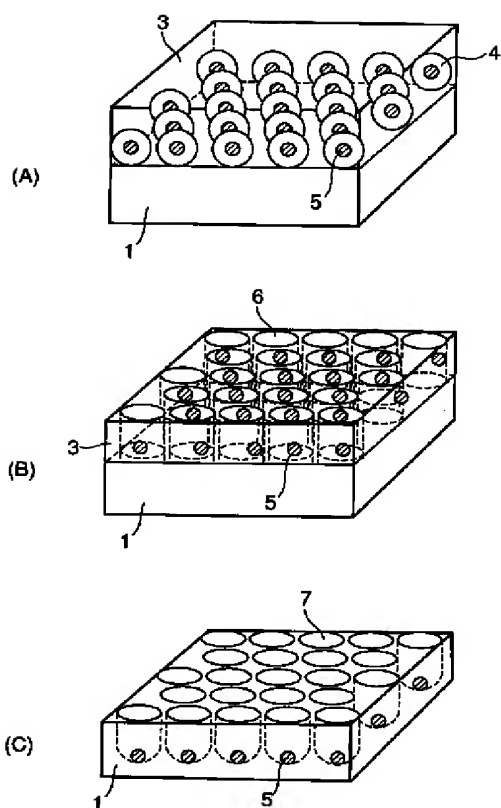
【図6】



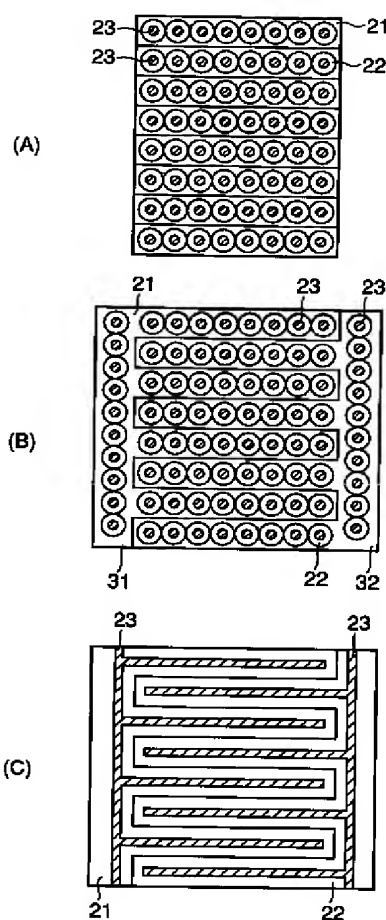
【図7】



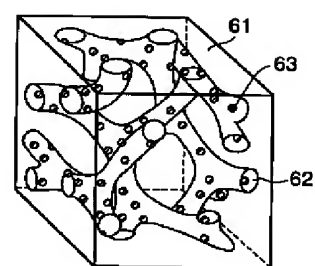
【図4】



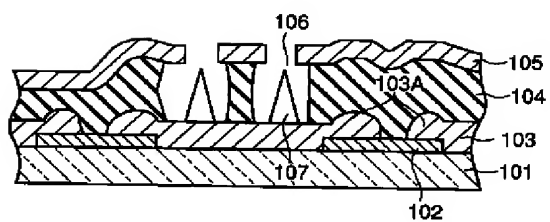
【図8】



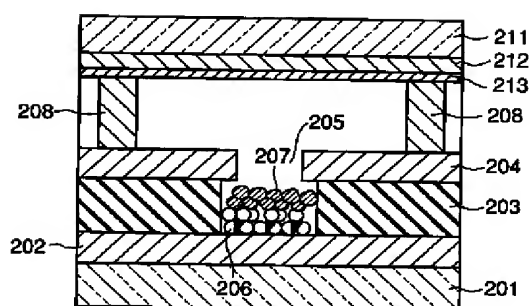
【図13】



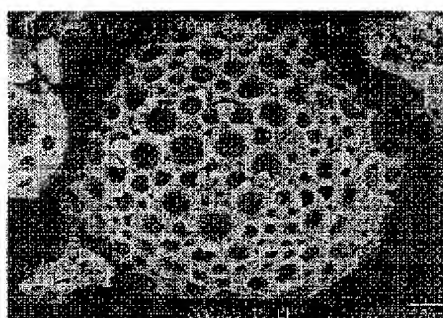
【図9】



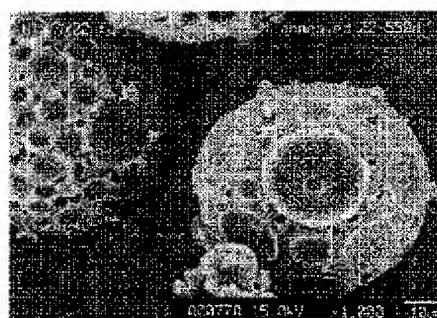
【図10】



【図11】



【図12】



フロントページの続き

(51)Int.Cl. ⁷		識別記号	F I	テーマコード(参考)	
C 0 8 J	9/26	C F J	C 0 8 J	9/26	C F J 4 J 0 3 1
H 0 1 L	21/3065		H 0 1 M	2/16	G 5 F 0 0 4
H 0 1 M	2/16			4/88	P 5 H 0 1 8
	4/88			4/96	K 5 H 0 2 1
	4/96		C 0 1 B	31/02	B 5 H 0 2 9
// C 0 1 B	31/02	1 0 1	H 0 1 M	4/58	1 0 1 A 5 H 0 5 0
C 0 4 B	35/52			10/40	B
H 0 1 M	4/58		C 0 8 L	101:00	
	10/40		H 0 1 L	21/302	H
C 0 8 L	101:00				J
			C 0 4 B	35/52	A

(72)発明者 赤坂 芳浩
神奈川県川崎市幸区小向東芝町1番地 株
式会社東芝研究開発センター内

(72)発明者 堀田 康之
神奈川県川崎市幸区小向東芝町1番地 株
式会社東芝研究開発センター内

F ターム(参考) 4F074 AA09B AA32B AA32D AA46B
AA49B AA76B AA88B AA97B
CB01 CB02 CB06 CB17 CC05Y
CC48 DA47 DA49
4G032 AA13 AA41 BA04
4G046 CA04 CB01 CB05 CB08 CC01
4J026 AA17 BA50 HA06 HA11 HA15
HA25 HA32 HA39 HB11 HB25
HB39 HB48 HE01
4J027 AC01 BA01 CA02 CB09 CC02
CD00
4J031 AA13 AA20 AA59 AB02 AC07
AC15 AD01 AF23 AF30 BA06
BA09 BA17 BB01 BB02 BC15
BD23 BD30
5F004 DA00 DA01 DA23 DA26 DB00
DB03 DB23 EA08 EA26
5H018 AA07 EE05 HH04
5H021 BB13 EE02 EE15
5H029 AL07 AM03 AM07 CJ02 CJ12
EJ12 HJ06
5H050 BA18 CB07 GA02 GA12 HA06

(54)【発明の名称】 パターン形成材料、多孔質構造体の製造方法、パターン形成方法、電気化学セル、中空糸フィルター、多孔質カーボン構造体の製造方法、キャパシタの製造方法、および燃料電池の触媒層の製造方法

*** NOTICES ***

JPO and INPIT are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.**** shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Field of the Invention] This invention relates to the ingredient which is made to form the pattern of nanometer order in self-organization on a substrate, without passing through a lithography process, makes this a mask and can form the high nano pattern of regularity in a substrate. Moreover, this invention relates to the ingredient which is made to form the structure of nanometer order in self-organization with bulk, and can form other nano structures with high regularity by making this into mold, using this as the high nano structure of regularity as it is. The ingredient of this invention is applied to manufacture of the magnetic-recording medium for hard disks with the recording density more than a 10-gigabit [/square] inch, an electrochemistry cel, a solar battery, an optoelectric transducer, a light emitting device, a display, a light modulation element, an organic FET component, a capacitor, a precision filter, etc.

[0002]

[Description of the Prior Art] By the advancement of the engine performance of electronic parts, the need for a detailed pattern or structure is increasing increasingly. For example, electronic parts, such as LSI and a liquid crystal display, require ultra-fine processing technology. There are also many devices which need big surface area by small volume, such as a cell and a capacitor. In the future, the technique of high density solid mounting is also needed. Although the lithography technique is used for these processings, a manufacturing cost becomes high, so that micro processing increases.

[0003] On the other hand, although patterning of nanometer order is required, there is also a field which does not need precision like lithography. However, since the patterning approach simple until now was not learned, the detailed pattern had to be formed with the lithography which used an electron ray and deep ultraviolet also in such a field. As mentioned above, with a lithography technique, actuation becomes complicated, so that a processing dimension becomes small, and the problem that huge capitalization is needed cannot be avoided.

[0004] The method of using the micro phase separation structure formed in a self-development target from a block copolymer as the simple pattern formation approach replaced with a lithography technique from such a background is reported.

[0005] for example, P.Mansky ** -- Appl.Phys.Lett., Vol.68, No.18, and p.2586-2588 It sets. The micro phase separation film of the sea-island type which consists of a block copolymer of polystyrene and

polyisoprene is formed on a substrate. Ozonate decomposed and removed polyisoprene, porous membrane was formed, the substrate was etched by having used this porous membrane as the mask, and how to form the pattern with which micro phase separation structure was imprinted by the substrate is reported. moreover, M.Park ** -- Science, Vol.276, and 1401-1406 How to introduce osmium oxide into a polyisoprene phase according to gaseous phase reaction, raise etching resistance, and form [sets and forms on a substrate the micro phase separation film of the sea-island type which consists of a block copolymer of polystyrene and polyisoprene, and] a pattern by using as a mask the polyisoprene phase by which osmium oxide was doped selectively is reported.

[0006] The approach using the micro phase separation structure of such a block copolymer is simple as compared with a lithography technique, and low cost. However, reaction time of ozonate is comparatively long to a complicated top, and it is difficult to raise a throughput. Moreover, since toxicity of osmium oxide is strong, it is scarce from a viewpoint of safety to versatility.

[0007]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] The object of this invention is excellent in the throughput of a process, and is to offer the pattern formation ingredient and the pattern formation approach of forming the flat-surface pattern and three-dimensional structure object of nanometer order with remarkable regularity very simple.

[0008] The object of further others of this invention is to offer the approach that the separator of a magnetic-recording medium, a field emission display, a field emission cathode, and an electrochemistry cell and an electrode, the catalyst electrode for fuel cells, a filter, etc. can be manufactured simple, using the above ingredients.

[0009]

[Means for Solving the Problem] The pattern formation ingredient of this invention contains the block copolymer or graft copolymer which has two polymer chains whose ratios of the value (here, the carbon atomic number of a monomeric unit and N_o are [N] the oxygen atomic number of a monomeric unit for the total atomic number of a monomeric unit and N_c) of $N/(N_c-N_o)$ of each monomeric unit are 1.4 or more.

[0010] The block copolymer or graft copolymer which fulfills this condition has a ring content polymer chain and an acrylic polymer chain typically.

[0011] The pattern formation ingredient of this invention contains the block copolymer or graft copolymer which has a polysilane chain and a carbon system organic polymer chain.

[0012] The pattern formation approach of this invention has the process which forms the Plastic solid which consists of a pattern formation ingredient mentioned above, the process which forms micro phase separation structure into said Plastic solid, and the process which carries out dry etching of said Plastic solid, removes one polymer phase from micro phase separation structure selectively, and forms a porous-structure object.

[0013] The pattern formation approach of this invention by the process which forms on a substrate the film which consists of a pattern formation ingredient mentioned above, the process which forms micro phase separation structure into said film, and dry etching It has the process which removes one polymer phase from the micro phase separation structure formed into said film selectively, and the process which etches said substrate by using other polymer phases which remained as a mask, and imprints the pattern of micro phase separation structure to said substrate. [0014] The process at which the pattern formation approach of this invention forms the pattern transfer film on a substrate, The process which forms the

film with which a dry etching velocity ratio consists of a pattern formation ingredient containing the block copolymer or graft copolymer which has the polymer chain which is two which are 1.3 or more on said pattern transfer film, By the process which forms micro phase separation structure into said film, and dry etching The process which removes one polymer phase from the micro phase separation structure formed into said film selectively, The process which etches said pattern transfer film by using other polymer phases which remained as a mask, and imprints the pattern of micro phase separation structure on said pattern transfer film, It has the process which etches said substrate by using as a mask the pattern transfer film with which the pattern of micro phase separation structure was imprinted, and imprints the pattern of micro phase separation structure to said substrate.

[0015] As pattern transfer film, that whose etching velocity ratio is 0.1 or more is used among the polymer chains which constitute a block copolymer or a graft copolymer as compared with a polymer chain with a slow etch rate.

[0016] In the above approach, what has a ring content polymer chain and an acrylic polymer chain is desirable as a block copolymer or a graft copolymer. What is the polymer chain compounded when a ring content polymer chain specifically carried out the polymerization of at least one sort of monomers chosen from vinyl naphthalene, styrene, and these derivatives, and is the polymer chain compounded when an acrylic polymer chain carried out the polymerization of at least one sort of monomers chosen from an acrylic acid, a methacrylic acid, crotonic acids, and these derivatives is mentioned.

[0017] Depending on an application, the molecular weight of an acrylic polymer chain is 100,000 or less, for example, the molecular weight distribution (M_w/M_n) of a copolymer are 1.20 or less, and that whose ratios of molecular weight are 75:25-90:10 is suitable for a ring content polymer chain and an acrylic polymer chain. Similarly, depending on an application, the molecular weight of a copolymer is 50,000 or more, molecular weight distribution (M_w/M_n) are 1.15 or less, for example, and that whose ratios of molecular weight are 75:25-90:10 is suitable for a ring content polymer chain and an acrylic polymer chain.

[0018] Other pattern formation ingredients of this invention contain the block copolymer or graft copolymer which has the polymer chain of difficulty resolvability to the polymer chain and energy line from which a principal chain is cut by the exposure of an energy line.

[0019] An energy line is chosen from an electron ray, a gamma ray, and an X-ray, and an electron ray is used typically. The polymer chain from which a principal chain is cut by energy-line exposure is the acrylic chain or polysilane chain by which the alpha position was typically permuted with the methyl group or the halogen.

[0020] The process which forms the Plastic solid with which the pattern formation approach of this invention consists of a pattern formation ingredient mentioned above, By the process which forms micro phase separation structure into said Plastic solid, the process which irradiates an energy line at said Plastic solid, and cuts the principal chain of one polymer phase in micro phase separation structure, and development or etching It has the process which forms the porous-structure object which removes selectively the polymer phase from which the principal chain was cut, and consists of other polymer phases which remained.

[0021] The process which forms the film with which the pattern formation ingredient of this invention consists of a pattern formation ingredient mentioned above on the substrate, By the process which forms micro phase separation structure into said film, the process which irradiates an energy line at said film and cuts the principal chain of one polymer phase in micro phase separation structure, and etching It has

the process which removes selectively the polymer phase with which the principal chain was cut from micro phase separation structure, and the process which imprints the pattern of micro phase separation structure to said substrate by etching said substrate by using other polymer phases which remained as a mask.

[0022] The process at which the pattern formation approach of this invention forms the pattern transfer film on a substrate, The process which forms the film which consists of a pattern formation ingredient mentioned above on said pattern transfer film, By the process which forms micro phase separation structure into said film, the process which irradiates an energy line at said film and cuts the principal chain of one polymer phase in micro phase separation structure, and etching The process which removes selectively the polymer phase with which the principal chain was cut from micro phase separation structure, The process which etches said pattern transfer film by using other polymer phases which remained as a mask, and imprints the pattern of micro phase separation structure on said pattern transfer film, It has the process which etches said substrate by using as a mask the pattern transfer film with which the pattern of micro phase separation structure was imprinted, and imprints the pattern of micro phase separation structure to said substrate.

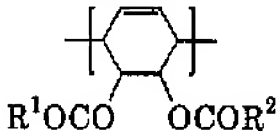
[0023] Also by this approach, that whose etching velocity ratio is 0.1 or more is used as pattern transfer film among the polymer chains which constitute a block copolymer or a graft copolymer as compared with a polymer chain with a slow etch rate.

[0024] As a polymer chain from which a principal chain is cut by energy-line exposure, the poly alkyl methacrylate chain is suitable, for example.

[0025] The molecular weight of the resolvability polymer chain from which a principal chain is cut by energy-line exposure depending on an application is 100,000 or less, the molecular weight distribution (Mw/Mn) of a copolymer are 1.20 or less, and that whose ratios of molecular weight are 75:25-90:10 is suitable for a difficulty resolvability polymer chain and a resolvability polymer chain. Similarly, depending on an application, the molecular weight of a copolymer is 50,000 or more, molecular weight distribution (Mw/Mn) are 1.15 or less, and that whose ratios of molecular weight are 75:25-90:10 is suitable for a difficulty resolvability polymer chain and a resolvability polymer chain.

[0026] The pattern formation ingredient of further others of this invention is the following chemical formula [0027].

[Formula 2]



[0028] (-- here, R1 and R2 show the permutation or the unsubstituted alkyl group, the aryl group, aralkyl radical, or alkoxyl group of carbon numbers 1-20 independently, respectively.) -- the block copolymer or graft copolymer which has a polymer chain including the repeat unit expressed and a pyrolysis nature polymer chain is contained.

[0029] Pyrolysis nature polymer chains are a polyethylene oxide chain and a polypropylene oxide chain typically.

[0030] The process at which the pattern formation approach of this invention forms on a substrate the film which consists of a pattern formation ingredient containing the block copolymer or graft copolymer which has at least one pyrolysis nature polymer chain, The process which forms micro phase separation structure into said film, and by heating beyond pyrolysis temperature It has the process which removes a pyrolysis nature polymer phase from said micro phase separation structure, and the process which etches said substrate by using other polymer phases which remained as a mask, and imprints the pattern of micro phase separation structure to said substrate.

[0031] The process at which the pattern formation approach of this invention forms the pattern transfer film on a substrate, The process which forms the film which consists of a pattern formation ingredient containing the block copolymer or graft copolymer which has at least one pyrolysis nature polymer chain on said pattern transfer film, The process which forms micro phase separation structure into said film, and by heating beyond pyrolysis temperature The process which removes a pyrolysis nature polymer phase from said micro phase separation structure, and the process which etches said pattern transfer film by using other polymer phases which remained as a mask, and imprints the pattern of micro phase separation structure on said pattern transfer film, It has the process which etches said substrate by using as a mask the pattern transfer film with which the pattern of micro phase separation structure was imprinted, and imprints the pattern of micro phase separation structure to said substrate.

[0032] The pattern formation approach of this invention, or the manufacture approach of a porous-structure object The process which forms the Plastic solid which consists of a pattern formation ingredient containing the block copolymer or graft copolymer which has at least one pyrolysis nature polymer chain, The process which forms micro phase separation structure into said Plastic solid, and by heating beyond pyrolysis temperature It has the process which forms the porous-structure object which removes a pyrolysis nature polymer phase from said micro phase separation structure, and consists of other polymer phases which remained, and the process which fills up the hole of said porous-structure object with mineral matter.

[0033] By the above-mentioned approach, a thin film is formed on a substrate as a Plastic solid of a pattern formation ingredient, sea island structure or cylinder structure is formed as micro phase separation structure, after filling up the hole of a porosity Plastic solid with mineral matter, a porosity Plastic solid can be removed and the pattern of the mineral matter of the shape of the shape of a dot and Mt. Tsurugi can also be formed on a substrate.

[0034] What has other polymer chains chosen from the group which consists of the polymer chain chosen from the group which consists of a polysilane chain, a polysiloxane chain, a polyacrylonitrile

derivative chain, polyamide ****, a polyimide chain, and a poly aniline derivative chain, for example as the block copolymer which constitutes the pattern formation ingredient using the difference of pyrolysis nature, or a graft copolymer, a polyethylene oxide chain and a polypropylene oxide chain, a polyacrylic acid derivative chain, a polymethacrylic acid derivative chain, and a Pori alpha-methyl-styrene chain is used.

[0035] The pattern formation ingredient of this invention may contain the metallic element chosen from the group which consists of Cr, V, Nb, Ti, aluminum, Mo, Li, Lu, Rh, Pb, Pt, Au, and Ru as an additive. Moreover, the plasticizer, the antioxidant, or the photodegradation inhibitor may be contained as other additives.

[0036] The electrochemistry cel of this invention has the separator with which it was prepared in inter-electrode [these], and impregnation of the electrolyte was carried out to one pair of electrodes, and consists of a porous-structure object formed by removing one polymer phase from the block copolymer in which said separator has micro phase separation structure, or a graft copolymer selectively.

[0037] As for the porous-structure object which constitutes a separator, it is desirable to have a domain with a radius of gyration of 50 micrometers or less which the unit cell with a radius of gyration of 10-500nm arranged periodically, and to have the structure which the domain condensed.

[0038] The electrochemistry cel of this invention has one pair of electrodes, and the electrolyte layer prepared in inter-electrode [these], and said some of electrodes [at least] consist of a porous-structure object formed by removing one polymer phase from the block copolymer which has micro phase separation structure, or a graft copolymer selectively.

[0039] Although the electrode of the above-mentioned electrochemistry cel consists of a porous-structure object including the continuation hole which has a correlation distance in all of the radius of gyration of the cross section of a micro domain $2\sqrt{3}$ times and 4 times as many as this that show a three-dimensional network and constitute a three-dimensional network, it is desirable. This electrode consists of the porosity carbon structure typically.

[0040] The hollow filament filter of this invention consists of a porous-structure object formed by removing one polymer phase from the block copolymer which shows micro phase separation structure, or a graft copolymer selectively.

[0041] As for the porous-structure object which constitutes a hollow filament filter, it is desirable to have a domain with a radius of gyration of 50 micrometers or less which the unit cell with a radius of gyration of 10-500nm arranged periodically, and to have the structure which the domain condensed.

[0042] The manufacture approach of the porosity carbon structure of this invention has the process which prepares the micro emulsion which the colloidal particle which mixes the precursor, the surfactant, the water, and the oil of thermosetting resin, and contains the precursor of thermosetting resin distributed, the process which stiffen the precursor of the thermosetting resin which is unevenly distributed in said colloidal particle, the process which removes a surfactant, water, and an oil from said colloidal particle, and acquire the porous-structure object of a thermosetting-resin hardened material, and the process which calcinate and carbon-ize said porous-structure object.

[0043] The polymer in which other pattern formation approaches of this invention wrapped the metal particle, The process which applies mixture with a block copolymer or a graft copolymer on a substrate, and forms the film, By the process which makes the core of one polymer phase of a block copolymer or a graft copolymer, or the interface of a polymer interphase segregate the metal particle which formed micro phase separation structure into said film, and was covered with the polymer, and etching It has the

process which the polymer phase which the metal particle segregated is removed [process] from said film selectively or extensively, and makes a metal particle remain.

[0044] This approach is applicable suitable for a magnetic-recording medium by depositing the magnetic substance on the metal particle which remained. Moreover, this approach is applicable suitable for manufacture of a field emission display by depositing a conductor or a semi-conductor and forming an emitter on the metal particle which remained.

[0045] The manufacture approach of the capacitor of this invention has the process which forms the film which consists of mixture with the polymer, the block copolymer, or the graft copolymer which wrapped in the metal particle, the process which makes the core of each polymer layer of lamella structure segregate the metal particle which was made to carry out micro phase separation of said film, formed lamella structure, and was covered with the polymer, and the process which is made to condense said metal particle and forms a metal layer in the core of each polymer layer of lamella structure.

[0046] The block copolymer or graft copolymer in which the manufacture approach of the catalyst bed of the fuel cell of this invention wrapped the metal particle, The process which forms the film which consists of mixture with a block copolymer or a graft copolymer, The process which the interface of the polymer interphase which forms micro phase separation structure for the metal particle which formed micro phase separation structure into said film, and was covered with the polymer is made to segregate, It has the process which one polymer phase of said micro phase separation structure is removed [process] selectively, and makes a metal particle remain on the front face of other polymer phases which remained.

[0047]

[Embodiment of the Invention] Hereafter, this invention is further explained to a detail. After the principle of this invention forms and carries out micro phase separation of the film or bulk Plastic solid of a block copolymer or a graft copolymer, it removes one polymer phase selectively and is to form the porous membrane or the porous-structure object which has the pattern of nanometer order by this. The obtained porous membrane can be used as a mask for etching a substrate and imprinting a pattern. Moreover, a porous-structure object can also be used for various kinds of applications as it is, and can also be used as mold for forming other porous-structure objects. In this invention, in order to remove one polymer phase from micro phase separation structure selectively, the difference of the resolvability over the difference of a dry etching rate between two polymer phases and an energy line or the difference of pyrolysis nature is used. By any approach, since it is not necessary to use a lithography technique, a throughput is high and can reduce cost.

[0048] First, a block copolymer or a graft copolymer is explained. A block copolymer means the straight chain copolymer which two or more homopolymer chains combined as a block. the A-B mold in which the example of representation of a block copolymer has the structure -(AA..AA)-(BB..BB)- which A polymer chain which has the repeat unit A, and B polymer chain which has Unit B repeatedly combined at the ends -- a jib -- it is a lock copolymer. The block copolymer which three or more sorts of polymer chains combined may be used. In the case of triblock copolymer, any of an A-B-A mold, a B-A-B mold, and an A-B-C mold are sufficient. The block copolymer of the star mold with which one sort or two or more sorts of polymer chains were prolonged in the radial from the core may be used. A block may use block copolymers, such as four or more n (A-B) molds or (A-B-A) n mold. A graft copolymer has the structure to which other polymer chains hung down from the principal chain of a certain polymer as a side chain. In a graft copolymer, some kinds of polymers can be hung on a side chain. Moreover,

combination of a block copolymer and a graft copolymer to which C polymer chain hung down from block copolymers, such as an A-B mold, an A-B-A mold, and a B-A-B mold, is sufficient.

[0049] Since a block copolymer tends to obtain the narrow polymer of molecular weight distribution and also tends to control a presentation ratio as compared with a graft copolymer, it is desirable. In addition, although a block copolymer is explained below in many cases, the publication about a block copolymer is applicable also to a graft copolymer as it is.

[0050] A block copolymer and a graft copolymer are compoundable by various polymerization methods. The most desirable approach is a living polymerization method. By the living anionic polymerization method or the living cationic polymerization method, a polymerization can be made to be able to start with the polymerization initiator which generates an anion or a cation for one sort of monomers, and a block copolymer can be compounded by adding other monomers on a target serially. As a monomer, cyclic ether monomers, such as a monomer which has double bonds, such as a vinyl compound and a butadiene, for example, and ethylene oxide, or an annular oligo siloxane monomer is used. A living radical polymerization method can also be used. Molecular weight and a copolymer ratio can be controlled by the living polymerization method to a precision, and the narrow block copolymer of a molecular weight distribution can be compounded by it. In case a living polymerization method is used, it is desirable to dry a solvent enough with desiccating agents, such as metallic sodium, and to prevent mixing of oxygen by approaches, such as bubbling, such as freeze drying and inert gas. As for a polymerization reaction, it is desirable to carry out under the application-of-pressure conditions of two or more atmospheric pressures preferably to the bottom of an inert gas air current. Since application-of-pressure conditions can prevent effectively mixing of the moisture from the outside of a reaction container, oxygen, etc. and can carry out a reaction process by low cost comparatively, they are desirable.

[0051] A block copolymer or a graft copolymer is also compoundable by carrying out the polymerization of the monomer of other type by making the reaction of macromere, such as a telechelic polymer, or the molecule edge of macromere into a polymerization start point. Moreover, these reactions are advanced in the process which forms micro phase separation structure using the reactive processing method, and it is in. A block or a graft copolymer is also compoundable by situ. For example, it is in by mixing A polymer and B monomer into which a reactant end group or a reactant side chain radical was introduced, and carrying out the polymerization of the monomer by approaches, such as heating, an optical exposure, or catalyst addition, in the process which forms micro phase separation structure. The block or graft copolymer which consists of a polymer A and a polymer B by situ is compoundable. Moreover, it is in also by mixing two or more sorts of telechelic polymers which have a respectively complementary affinity radical in an end or a side chain. A block copolymer or a graft copolymer is generable by situ.

[0052] Chemical association which connects polymer chains has the field of bond strength to desirable covalent bond, and it is more desirable especially that they are carbon-carbon bonding or carbon-silicon association.

[0053] Since equipment and skill are required compared with a general radical polymerization method, the synthetic approach of the above block copolymers or a graft copolymer is mainly used on laboratory level, and industrial application is restricted very much from the cost side. However, in the field which manufactures the high product of added value like electronic industry, even if it uses a block copolymer and a graft copolymer, it is thought that sufficient cost effectiveness is acquired.

[0054] Unlike a random copolymer, a block copolymer and a graft copolymer can form the structure (micro phase separation structure) which the A phase which A polymer chain condensed, and the B phase which B polymer chain condensed separated spatially. In the phase separation (macro phase separation) obtained with a common polymer blend, since two sorts of polymer chains can dissociate thoroughly, it separates to two phases thoroughly eventually. Moreover, in macro phase separation, since the scale of generating of fluctuation is about 1 micrometer, the magnitude of a unit cell is 1 micrometers or more. On the other hand, the magnitude of the unit cell in the micro phase separation structure acquired by the block copolymer or the graft copolymer does not become larger than the magnitude of a chain, but is several nm - dozens of nm order. Moreover, micro phase separation structure shows the gestalt which the detailed unit cell arranged very regularly.

[0055] The various gestalten of micro phase separation structure are explained. Drawing 1 (A) and (B) are the atomic force microscope (AFM) photographs of a (Polystyrene PS)-polymethylmethacrylate (PMMA) block copolymer, and show the micro phase separation structure seen superficially. Dot structure or sea island structure, and (B) are called earthworm structure (worm-like structure) for (A). Drawing 2 (A) - (D) is the mimetic diagram of the micro phase separation structure seen in three dimensions. (A) is called sea island structure and the phase of another side is spherically distributed in one phase. (B) was called cylinder structure and the phase of another side is regularly located in a line in the shape of a rod in one phase. (C) is called BAIKONTINYUASU structure. (D) is called lamella structure and the laminating of an A phase and the B phase is carried out regularly by turns.

[0056] The micro phase separation structure of a block copolymer or a graft copolymer is producible by the following approaches. For example, a block copolymer or a graft copolymer is dissolved in a suitable solvent, and a spreading solution is prepared, and this spreading solution is applied on a substrate, it dries, and the film is formed. Good phase separation structure can be formed by annealing this film at the temperature more than the glass transition temperature of a polymer. After changing a copolymer into a melting condition and annealing and carrying out micro phase separation at the temperature below phase transition temperature more than glass transition temperature, micro phase separation structure may be fixed at a room temperature. Micro phase separation structure can also be formed by carrying out the cast of the solution of a copolymer slowly. After fusing a copolymer and fabricating in a desired configuration by approaches, such as hot pressing, the injection-molding method, and a transfer-molding method, it can anneal and micro phase separation structure can also be formed.

[0057] According to Flory-Huggins's (Flory-Huggins) theory, mixed free-energy ΔG must just become [A polymer and B polymer] carrying out phase separation. When it is hard to dissolve A polymer and B polymer and the repulsive force of two polymer chains is strong, they are a lifting and a cone about phase separation. Moreover, there is a lower limit in molecular weight by the lifting or that of ** about micro phase separation, so that the polymerization degree of a block copolymer is large. However, the polymer of each phase which forms phase separation structure does not necessarily need to be immiscible to mutual. If the precursor polymer of these polymers is immiscible to mutual, micro phase separation structure can be formed. After forming phase separation structure using a precursor polymer, it can be made to be able to react by heating, an optical exposure, catalyst addition, etc., and can change into the target polymer. Under the present circumstances, if a reaction condition is chosen appropriately, the phase separation structure formed of the precursor polymer will not be destroyed.

[0058] When the presentation ratio of A polymer and B polymer is 50:50, phase separation tends to happen. This means that the micro phase separation structure which is the easiest to form is lamella

structure. On the contrary, it may be difficult to make the presentation of one polymer very high and to form sea island structure including the small island which consists of a polymer of another side. Therefore, in order to acquire desired micro phase separation structure, the molecular weight of a block copolymer becomes an important factor.

[0059] However, it is dramatically difficult to control the molecular weight of a block copolymer strictly and to carry out a polymerization. Then, a homopolymer may be blended and a presentation ratio may be adjusted so that the molecular weight of the compounded block copolymer may be measured and while may become a desired presentation ratio. The addition of a homopolymer is more preferably set below to 10 weight sections below 50 weight sections below the 100 weight sections to the block-copolymer 100 weight section. When there are too many additions of a homopolymer, there is a possibility of disturbing micro phase separation structure.

[0060] Moreover, when a difference is too large to the solubility of two sorts of polymers which constitute a block copolymer, the phase separation of an A-B block copolymer and A homopolymer may happen. In order to avoid this phase separation as much as possible, it is desirable to lower the molecular weight of A homopolymer. This is for the negative value of the entropy term in Flory-Huggins's formula to become large, and to become easy to mix an A-B block copolymer and A homopolymer, when A homopolymer with small molecular weight is blended. Moreover, the one smaller than the molecular weight of A blocks in a block copolymer of the molecular weight of A homopolymer is thermodynamically stable. Considering thermodynamic stability, as for the molecular weight of A homopolymer, it is more desirable that it is smaller than two thirds of the molecular weight of A polymer which constitutes an A-B block copolymer. On the other hand, since there is a possibility of dissolving also in B polymer of an A-B block copolymer when the molecular weight of A homopolymer is less than 1000, it is not desirable. Moreover, when glass transition temperature is taken into consideration, as for the molecular weight of A homopolymer, it is more desirable that it is 3000 or more.

[0061] In case the thin film which consists of a pattern formation ingredient of this invention is formed, it is desirable to apply a homogeneity solution. If a homogeneity solution is used, it can prevent the hysteresis at the time of film production remaining. Since the micell of comparatively big particle diameter etc. generates, irregular phase separation structure mixes into a solution that coating liquid is uneven, regular pattern formation is difficult or forming a regular pattern takes time amount, it is not desirable.

[0062] As for the solvent which dissolves a block copolymer, it is desirable that it is a good solvent to two sorts of polymers which constitute a block copolymer. The repulsive force of polymer chains is proportional to the square of the difference of the solubility parameter of two sorts of polymer chains. Then, if the good solvent to two sorts of polymers is used, the difference of the solubility parameter of two sorts of polymer chains becomes small, and the free energy of a system will become small and will become advantageous to phase separation.

[0063] When producing the thin film of a block copolymer, it is desirable to use the solvent which has a high-boiling point 150 degrees C or more so that a homogeneity solution can be prepared. When producing the bulk Plastic solid of a block copolymer, it is desirable to use low THF, a low toluene methylene chloride, etc. of the boiling point.

[0064] Hereafter, the example of the pattern formation ingredient used in this invention is explained. First, the pattern formation ingredient with which the difference of a dry etching rate consists of the

block copolymer or graft copolymer containing two or more sorts of large polymer chains is explained. The pattern formation ingredient of this invention contains the block copolymer or graft copolymer which has two polymer chains whose ratios of the value (here, the carbon atomic number of a monomeric unit and N_o are $[N]$ the oxygen atomic number of a monomeric unit for the total atomic number of a monomeric unit and N_c) of $N/(N_c - N_o)$ of each monomeric unit are 1.4 or more. The requirements that the ratio of the value of $N/(N_c - N_o)$ is 1.4 or more mean that the etch selectivity of each polymer chain which forms micro phase separation structure is large about two polymer chains. That is, if dry etching is carried out after carrying out micro phase separation of the pattern formation ingredient which satisfies the above-mentioned requirements, one polymer phase will be etched selectively and other polymer phases will remain.

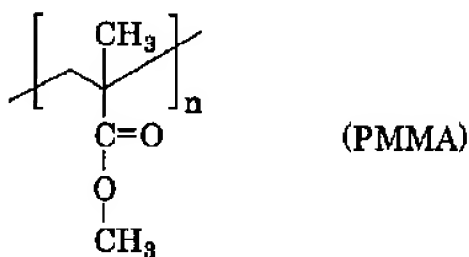
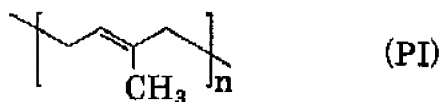
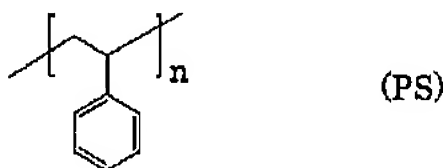
[0065] Hereafter, the parameter $N/(N_c - N_o)$ is explained more to a detail. N is [a carbon atomic number and N_o of the total of the atom of per a segment (equivalent to a monomeric unit) of a polymer and N_c] oxygen atomic numbers. This parameter is an index which shows the dry etching resistance of a polymer, and the etch rate by dry etching becomes large, so that this value is large (dry etching resistance falls). That is, between etch rate V_{etch} and the above-mentioned parameter, it is $V_{etch} \propto N/(N_c - N_o)$.

There is relation to say. It hardly depends for this inclination on the class of various etching gas, such as Ar, O₂, CF₄, and H₂, (J.Electrochem.Soc., 130, 143 (1983)). As etching gas, C₂F₆, CHF₃, CH₂F₂, CF₃Br, N₂, NF₃, Cl₂, CCl₄, HBr, SF₆, etc. can be used other than Ar, O₂, CF₄, and H₂ which are indicated by the above-mentioned reference. In addition, this parameter and etching of inorganic substances, such as silicon, glass, and a metal, are unrelated to each other.

[0066] A concrete parameter value is calculated with reference to the following chemical formula. Since the monomeric unit of polystyrene (PS) is C₈H₈, it is $16/(8-0) = 2$. Since the monomeric unit of polyisoprene (PI) is C₅H₈, it is $13/(5-0) = 2.6$. Since the monomeric unit of a polymethyl methacrylate (PMMA) is C₅O₂H₈, it is $15/(5-2) = 5$. Therefore, in the block copolymer of PS-PMMA, it can expect that the etching resistance of PS is high and only PMMA is easy to be etched. For example, if CF₄ is set as a sink, a pressure is set as 0.01torr(s) by the flow rate of 30sccm(s) and reactive ion etching (RIE) is performed on condition that progressive wave 150W and reflected wave 30W**, it is checked that PMMA shows an about 4**0.3-time etch rate to PS.

[0067]

[Formula 3]



[0068] The relation between $N/(N_c - N_o)$ value of various polymers, and a dry etching rate is shown in drawing 3. The code currently used by drawing 3 shows the following polymers, respectively. SEL-N= (a Somer industrial company, trade name), a PMMA= polymethyl methacrylate, A COP= glycidyl methacrylate-ethyl acrylate copolymer, A CP-3= methacrylate-t-butyl methacrylate copolymer, PB= poly benzyl methacrylate, FBM= poly hexafluoro butyl methacrylate, FPM= poly fluoropropyl methacrylate, a PMIPK= poly methyl isopropenyl ketone, PS= polystyrene, CMS= chloromethylation polystyrene, PalphaMS= Pori alpha methyl styrene, PVN= polyvinyl naphthalene, a PVB= polyvinyl biphenyl, and CPB= -- cyclization -- it is polybutadiene. As shown in this drawing, it turns out that the relation $Vetch \propto N/(N_c - N_o)$ is realized.

[0069] Since a carbonaceous ratio generally becomes high relatively including a ring as for the polymer with many double bonds, the value of the above-mentioned parameter becomes small. Like there being much carbon in a polymer (the above-mentioned parameter value being small), dry etching resistance improves and dry etching resistance falls like there being much oxygen (the above-mentioned parameter value being large) so that the above-mentioned parameter may show. This can be explained as follows qualitatively. The reactivity of carbon over a radical is small and is chemically stable. Therefore, the polymer with much carbon cannot react easily with various radicals, and its etching resistance improves. On the other hand, since its reactivity over a radical is high, when oxygen has much oxygen in a polymer, an etch rate is quick and etching resistance is low [oxygen]. If oxygen is furthermore contained in a polymer, it will be easy to generate an oxygen radical. For this reason, if the etching gas of fluorine systems, such as CF_4 , is used, for example, F radical increases according to an operation of an oxygen radical, and since the radical which participates in etching increases, an etch rate will increase. An acrylic polymer has high oxygen content, and since there are few double bonds, the value of the above-mentioned parameter becomes large and it becomes that it is easy to be etched.

[0070] Therefore, the typical block copolymer with the large difference of a dry etching rate contains a ring content polymer chain and an acrylic polymer chain. The polymer chain compounded by carrying out the polymerization of at least one sort of monomers chosen from vinyl naphthalene, styrene, and these derivatives is contained in the example of a ring content polymer chain. The polymer chain

compounded by carrying out the polymerization of at least one sort of monomers chosen from an acrylic acid, a methacrylic acid, crotonic acids, and these derivatives is contained in the example of an acrylic polymer chain.

[0071] With [as mentioned above / the ratio of N/(Nc-No) parameter of A polymer chain which constitutes a pattern formation ingredient, and B polymer chain] 1.4 [or more], a clear pattern is formed of etching. If this ratio is 1.5 or more and further 2 or more, since a big difference will arise in an etch rate with two sorts of polymer chains, the stability at the time of processing improves. Moreover, in case dry etching is carried out actually, as for the etch selectivity of two sorts of polymer chains, it is desirable that it is 1.3 or more, further 2 or more, and further 3 or more. A good pattern can be formed without with [the ratio of N/(Nc-No) parameter of A polymer chain which constitutes a pattern formation ingredient, and B polymer chain] 1.4 [or more], doping especially a metallic element or using the polymer chain with which the metallic element was introduced. It is dramatically useful to production of the various electron devices with which a metal impurity poses a problem not using a metallic element since patterning is possible also for **.

[0072] When O₂ etc. is used as etching gas, in order to raise etch selectivity, especially the thing for which a halogen content polymer chain is used as a polymer chain with low etching resistance, using a ** silicon polymer chain as a polymer chain with high etching resistance is desirable. As a ** silicon polymer chain, ** silicon aromatic series polymer chains, such as Pori (p-trimethylsilyl styrene), are desirable. As a halogen content polymer chain, halogen content acrylic polymer chains, such as Pori (chloro ethyl methacrylate), are desirable.

[0073] Other pattern formation ingredients with which the difference of a dry etching rate consists of the block copolymer or graft copolymer containing two or more sorts of large polymer chains are explained. The pattern formation ingredient of this invention contains the block copolymer or graft copolymer which has a polysilane chain and a carbon system organic polymer chain.

[0074] The block copolymer which has a polysilane chain For example S.Demoustier-Champagne (Part A: Journal of Polymer Science: Polymer Chemistry, Vol.31, 2009-2014 (1993)) The copolymerization method of the polystyrene system macromere and dichlorosilane which are indicated, It is compoundable by the living polymerization method of the polysilane and methacrylic ester using mask TOJISHIREN which Sakurai and others (for example, collection [of 76th spring annual convention / of the 1999 Chemical Society of Japan / lecture drafts] I lecture number four B513) is indicating etc. etc. Polysilane is a silicon system polymer and dry etching tends to be carried out rather than a general carbon system polymer.

[0075] The polysilane chain used for the pattern formation ingredient of this invention should just contain one of the repeat units shown in the following chemical formula at least in a part.

[0076]

[Formula 4]



[0077] Here, R₁, R₂, R₃, and R₄ show the alkyl group which is not permuted [the permutation of a carbon number 1-20 or], an aryl group, or an aralkyl radical, respectively.

[0078] A homopolymer or a random copolymer is sufficient as polysilane, and the block copolymer which has the structure which two or more sorts of polysilane combined mutually through the oxygen atom, the nitrogen atom, the aliphatic series radical, and the aromatic series radical is sufficient as it. Pori (methylphenyl silane), Pori (diphenyl silane), Pori (methyl chloromethyl phenylsilane), Pori (dihexyl silane), Pori (propyl methylsilane), Pori (dibutyl silane), Pori (methylsilane), Pori (phenylsilane), these random, and a block copolymer are contained in the example of polysilane. The ring content polymer mentioned above is contained in the example of a carbon system polymer.

[0079] Next, the pattern formation ingredient using the difference of the resolvability by the energy line of two or more sorts of polymer chains which constitute a block copolymer or a graft copolymer is explained. The pattern formation ingredient of this invention contains the block copolymer or graft copolymer which has the polymer chain of difficulty resolvability to the polymer chain and energy line from which a principal chain is cut by the exposure of an energy line. The polymer chain with which the principal chain was cut is removable by irradiating an energy line with volatilization by wet etching, such as solvent washing, or heat-treatment. For this reason, the detailed pattern and structure where micro phase separation structure was held without passing through a dry etching process can be formed. Even if it can use, the wet etching is [being / cannot use a dry etching process depending on an electronic ingredient / what, and] sometimes more desirable from the field of cost. Therefore, it becomes a big advantage not to use a dry etching process.

[0080] Since two or more polymers have joined together by the chemical bond, even when one polymer chain shows high solubility to a developer, generally development is difficult for a block copolymer. However, if an electron ray is irradiated at the block copolymer of polystyrene (PS) and a polymethyl methacrylate (PMMA), for example, the principal chain of PMMA will be cut and only a PMMA phase will come to dissolve in a developer. As long as a developer is eluted selectively and can remove the disassembled polymer chain, it may not be limited especially but a drainage system solvent or an organic solvent is sufficient as it. In the case of PMMA, methyl isobutyl ketone (MIBK), ethyl lactate, an acetone, etc. are used. In order to adjust the solubility of a polymer, other solvents, such as isopropyl alcohol (IPA), may be mixed to a developer, and a surfactant etc. may be added. Sonication etc. may be used together in the case of development. Moreover, since the polymer chain after decomposition is low-molecular-weight-ized and volatilizes with heating, it is also easily removable.

[0081] The principal chain of a polymer chain decomposes at least one sort of the polymer which constitutes a block copolymer or a graft copolymer by the exposure of energy lines, such as an electron ray, an X-ray, a gamma ray, and a heavy particle beam. When penetrating to the interior of a polymer Plastic solid, since and an electron ray, an X-ray, and a gamma ray can reduce process cost, they are desirable. [an exposure facility] [comparatively] Especially an electron ray and an X-ray are desirable, and an electron ray with the still higher decomposition effectiveness of the polymer chain by exposure is the most desirable. As a source of an electron ray, various electron ray accelerators, such as the Cockcroft WARUTON mold, a van DEGRUFU mold, a resonance transformer mold, an insulating core transformer mold or a linear model, the Dynamitron mold, and a RF mold, can be used.

[0082] As a polymer chain disassembled with an energy line, what the methyl group has combined with alpha positions, such as polypropylene, a polyisobutylene, Pori alpha methyl styrene, polymethacrylic acid, polymethylmethacrylate, poly methacrylamide, and the poly methyl isopropenyl ketone, is mentioned. Moreover, the polymer chain by which the alpha position was permuted with the halogen has still higher principal chain resolvability. Moreover, since the polymer by which the ester of

methacrylate, such as poly trifluoromethyl methacrylate, poly trifluoromethyl-alpha-acrylate, poly trifluoroethylmethacrylate, poly trifluoroethyl-alpha-acrylate, and poly trichloroethyl-alpha-acrylate, was permuted with carbon fluoride and halocarbon has the still higher sensibility to an energy line, it is desirable. When an energy line is an X-ray, since decomposition effectiveness will improve if the metallic element is contained in the polymer, it is desirable.

[0083] The principal chain of at least one sort of other polymer chains which constitute a block copolymer or a graft copolymer is difficulty resolvability to an energy line. The polymer which constructs a bridge by the exposure of an energy line is still more desirable. That whose alpha position of polymer chains, such as polyethylene, polystyrene, polyacrylic acid, polymethyl acrylate, polyacrylamide, and the poly methyl vinyl ketone, is hydrogen as a polymer chain of difficulty resolvability to an energy line is desirable. Moreover, the polymer chain which has double bonds, such as 1 which constructs a bridge with an energy line, and 2-polybutadiene, may be used. Furthermore, derivatives, such as poly norbornene and polycyclohexane, are sufficient.

[0084] Also in an energy line, especially the electron ray is dramatically effective, not only a thin film but when exposing a bulk Plastic solid. An electron ray also decomposes the polymer inside bulk, when the plane 1 of the two phases is the methacrylate system polymer which a principal chain decomposes with an electron ray since the permeability over the organic substance is good for example. Therefore, if an electron ray is irradiated and is developed after forming three-dimension phase separation structure by the block copolymer or the graft copolymer, the hole where nanometer order is regular can be formed easily, with the three-dimensional structure held. Since specific surface area is dramatically large, the structure in which such a regular hole was formed can be used for a polymer battery or the separator of a capacitor, a hollow filament, etc.

[0085] If ultraviolet rays are irradiated at polystyrene (PS) and the blend polymer of polymethylmethacrylate (PMMA), since the side-chain methyl group of PMMA will ****, it will become a carboxylic acid and a polarity will change, it is possible to remove only phase of one of the two by polar difference. However, even when it exposes with the light exposure of 1 J/cm², using an ArF excimer laser (193nm) as the light source, about 1% of side-chain methyl group ****s. It is necessary to expose with the light exposure of about 3.4 J/cm² with the low KrF excimer laser (248nm) of energy. Furthermore, by i line (365nm) or g line (436nm) which is the bright line of mercury, it is hardly desorbed from a side-chain methyl group. In a general semi-conductor resist, if light exposure is made into about two 10 mJ/cm when ArF or a KrF excimer laser is used, it is enough. If this is taken into consideration, the light exposure of the above-mentioned ultraviolet rays will be dramatically large, and will apply a burden to equipment remarkably.

[0086] For removing only one polymer phase among the copolymers which two or more sorts of polymer chains have combined chemically, it is desirable to cut the principal chain. However, big energy is required as mentioned above at ultraviolet rays to disassemble a polymer principal chain, and it is easy to give a damage to the polymer chain of difficulty resolvability. For this reason, it is dramatically difficult to irradiate ultraviolet rays and to remove only one phase of a copolymer. Moreover, since the permeability of ultraviolet rays over a polymer is bad, they are unsuitable for the object which porosity-izes a bulk Plastic solid. A block copolymer including the structure which absorbs especially ultraviolet rays, such as a ring, has bad permeability. Furthermore, generally living polymerization etc. is difficult for the polymer chain disassembled into high sensitivity by ultraviolet rays, and control of molecular weight distribution or molecular weight is difficult for it.

[0087] On the other hand, as mentioned above, an electron ray, an X-ray, or a gamma ray has the high permeability to a Plastic solid, the selectivity of a decomposition reaction is high, and decomposition effectiveness is high, and since it is low cost, it excels dramatically. The electron ray which can be especially irradiated by low cost simple is the most desirable.

[0088] although especially the dose of an electron ray is not restricted -- 100Gy-10MGy -- further -- 1kGy- it is desirable to set it as 10kGy-200kGy especially 1 MGy. If there are few doses, a resolvability polymer chain will not fully decompose. When there are too many doses, there is a possibility of a possibility that the decomposition product of a resolvability polymer chain may carry out three-dimensions bridge formation, and may harden being, and also also disassembling the polymer chain of difficulty resolvability.

[0089] Although the acceleration voltage of an electron ray changes with thickness of a polymer Plastic solid, with a 10nm - about dozens of micrometers film, 500kV - about 10MV is desirable in a film and a bulk Plastic solid (20kV - about 2MV and 100 micrometers or more). The metal-forming object etc. is included in the polymer Plastic solid, and when an electron ray is covered, acceleration voltage may be further made high. Two or more electron rays with which acceleration voltage differs may be irradiated. Moreover, acceleration voltage may be changed during the exposure of an electron ray.

[0090] Next, the pattern formation ingredient which consists of the block copolymer or graft copolymer containing a pyrolysis nature polymer chain is explained. It is desirable to use what was compounded from the pyrolysis nature polymer chain and the heat-resistant polymer chain as such a block copolymer or a graft copolymer. 10 degrees C or more of 50 degrees C or more of differences of the pyrolysis temperature of a pyrolysis nature polymer chain and a heat-resistant polymer chain are 100 degrees C or more still more preferably preferably. Here, pyrolysis temperature expresses the temperature which weight reduces by half, when it heats for 30 minutes under one atmospheric pressure and an inert gas air current.

[0091] A pyrolysis nature polymer chain has that desirable from which a principal chain is cut by heating. On the other hand, as for a heat-resistant polymer chain, it is desirable to consist of a polymer which glass transition temperature is beyond the pyrolysis temperature of a pyrolysis nature polymer, or starts crosslinking reaction or intramolecular ring closure below at the pyrolysis temperature of a pyrolysis nature polymer chain, and is converted into heat-resistant structures, such as the three-dimensions structure of cross linkage or ladder structure.

[0092] Acrylic resin, such as polyethers, such as polyethylene oxide and polypropylene oxide, Pori alpha methyl styrene, polyacrylic ester, and polymethacrylic acid ester, the poly phthalaldehyde, etc. are contained in the example of a pyrolysis nature polymer chain. Especially since the narrow polymer chain of molecular weight distribution is obtained by living polymerization, polyethylene oxide, polypropylene oxide, alpha methyl styrene, acrylic resin, etc. are desirable.

[0093] Polyacrylonitrile derivatives, such as a polyacrylonitrile and alpha-halogenation acrylonitrile, a polyamide acid, polyimide, the poly aniline derivative, a poly para-phenylene derivative, the poly cyclohexadiene derivative, polybutadiene, polyisoprene, etc. are contained in the example of a carbon system polymer chain among heat-resistant polymer chains. After carrying out micro phase separation of these polymer chains, it is desirable to heat and carry out non-deliquesce in air. Since it can carry out non-deliquesce [of the polyvinylidene chloride] by the suitable approach, it can use as a heat-resistant polymer chain. In order to promote non-deliquesce, a radical generating agent, a cross linking agent, etc. may be added.

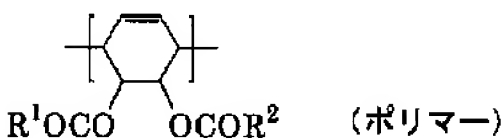
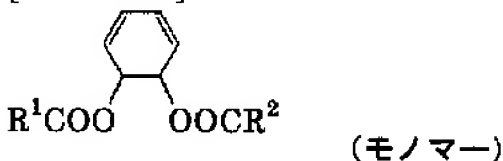
[0094] Among these heat-resistant polymer chains, the polyacrylonitrile which can form a block copolymer with a comparatively narrow molecular weight distribution by anionic polymerization, a radical polymerization, etc., and the poly cyclohexadiene derivative are desirable.

[0095] the block copolymer which has a polyacrylonitrile chain -- for example, -- T.Suzuki et al. (Polymer Journal, Vol.14, No.6, 431-438 (1982)) It is compoundable by the approach. By this approach, a block copolymer is compounded by carrying out the polymerization of the acrylonitrile by making into a reaction initiator polyethers, such as polyethylene oxide which anion-ized end hydroxyl. The graft copolymer which has a polyacrylonitrile chain is compoundable with the radical copolymerization of macromere, such as polyethylene oxide which has methacrylic ester structure, styrene structure, etc. at the end, or polypropylene oxide, and acrylonitrile. If 200 degrees C or more of polyacrylonitrile chains are preferably heat-treated at the temperature of 400 degrees C or more, the ladder-like conductive polymer of a pyridine mold can be made to generate.

[0096] The block copolymer which has the poly cyclohexadiene derivative chain is compoundable with living polymerization using a cyclohexadiene derivative monomer and other monomers which form a pyrolysis nature polymer chain. Furthermore, the poly cyclohexadiene derivative is converted into poly para-phenylene by heating. A cyclohexadiene derivative monomer and the poly cyclohexadiene derivative are shown in the following chemical formula.

[0097]

[Formula 5]

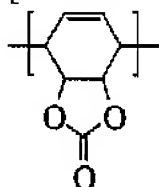


[0098] Here, R1 and R2 show the permutation or the unsubstituted alkyl group, the aryl group, aralkyl radical, or alkoxyl group of carbon numbers 1-20 independently, respectively. A methyl group, an ethyl group, an isopropyl group, t-butyl, a phenyl group, a methoxymethyl radical, a methoxyl group, etc. are contained in the example of R1 and R2.

[0099] What has annular carbonate structure as shown with the following chemical formula as a poly cyclohexadiene derivative is suitable.

[0100]

[Formula 6]



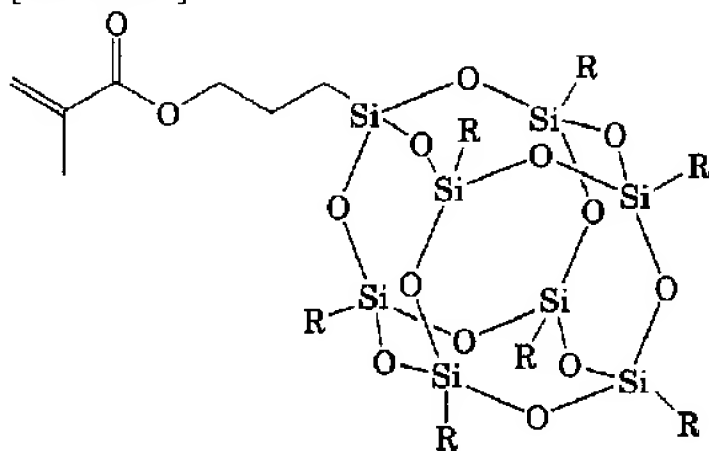
[0101] As shown in the above-mentioned chemical formula, since bridge formation tends to take place between adjoining polymer chains, the poly cyclohexadiene derivative chain which carried out the chain by the 1 or 4th place is the most desirable. However, the poly cyclohexadiene derivative chain which has

the structure which carried out the chain by the 1 or 2nd place, or the structure where the part which carried out the chain by the 1 or 2nd place, and the part which carried out the chain by the 1 or 4th place are intermingled can also be used. The combination of the heat-resistant polymer which consists of a poly cyclohexadiene derivative polymer chain, and the pyrolysis nature polymer chain chosen from a polyethylene oxide chain and a polypropylene oxide chain is desirable.

[0102] The polymer chain which has the part which constructs a bridge with heating and forms the heat-resistant molecular structure into a side chain or a principal chain as a heat-resistant polymer chain can also be used. For example, what has a perylene frame can be suitably used for a side chain or a principal chain. Moreover, the polymer chain which has siloxane clusters, such as POSS (Polyhedral Oligomeric Silsesquioxane: polysiloxane T8 cube), may be used for a side chain or a principal chain. For example, the polymer chain compounded from methacrylate T8 cube as shown in the following chemical formula is desirable.

[0103]

[Formula 7]



[0104] Here, R shows H, a permutation or an unsubstituted alkyl group, an aryl group, and an aralkyl radical. The examples of R are a methyl group, an ethyl group, butyl, an isopropyl group, a phenyl group, etc.

[0105] The three-dimensions bridge formation of a side chain or the principal chain may be made to carry out mutually using the polybutadiene or polyisoprene which carried out the polymerization of the conjugated diene monomer as a heat-resistant polymer chain. As such a cross-linking polymer, 1 and 2-polybutadiene is used most suitably. The copolymer containing a polybutadiene chain may contain 1 and 4-polybutadiene unit other than 1 and 2-polybutadiene unit a little. However, since the polybutadiene unit of 1 and 4- is inferior to cross-linking, it is desirable that they are 10% or less of a monomer unit in a polybutadiene chain and 5 more% or less.

[0106] The block copolymer or graft copolymer which has a polybutadiene chain or a polyisoprene chain as a cross-linking polymer chain, and has a polyethylene oxide chain or a polypropylene oxide chain as a pyrolysis nature polymer chain is desirable.

[0107] These cross-linking polymer chains carry out three-dimensions bridge formation mutually by adding a radical generating agent or a cross linking agent. Cross-linking polymer chains, such as polybutadiene, are hydrophobicity, and a polyethylene oxide chain is a hydrophilic property. For this reason, to the phase of a cross-linking polymer chain, since compatibility is high, a hydrophobic high radical generating agent and a cross linking agent are comparatively desirable.

[0108] A radical generating agent is organic peroxide typically. The example of organic peroxide Methyl-ethyl-ketone peroxide, cyclohexanone peroxide, Methylcyclohexanone peroxide, methyl acetoacetate peroxide, Ketone peroxide, such as acetylacetone peroxide; 1 and 1-screw (t-hexyl peroxy) - 3, 3, 5-trimethylcyclohexane, 1 and 1-bis(t-hexyl peroxy) cyclohexane, 1, and 1-screw (tert-butyl peroxide) - 3, 3, 5-trimethylcyclohexane, A G tert-butyl peroxide-2-methylcyclohexane, 1, and 1-bis(tert-butyl peroxide) cyclohexane, 1 and 1-bis(tert-butyl peroxide) cyclo dodecane, 2, and 2-bis(tert-butyl peroxide) butane, Peroxy ketal;p-menthonaphtene hydro peroxide, such as an n-butyl -4, 4-bis(tert-butyl peroxide) valerate, 2, and 2-bis(4 and 4-G t-butylperoxycyclohexyl) propane, Diisopropylbenzene hydro peroxide, 1, 1 and 3, 3-tetramethyl BUCHIRUHAIDORO peroxide, Cumene hydro peroxide, t-hexyl hydro peroxide, Hydro peroxide;alpha, such as t-butyl hydro peroxide, alpha'-bis(tert-butyl peroxide) diisopropylbenzene, JIKUMIRU peroxide, 2, the 5-dimethyl -2, a 5-bis(tert-butyl peroxide) hexane, Dialkyl peroxide, such as t-butyl cumyl peroxide, G t-butyl peroxide, 2, the 5-dimethyl -2, and 5-bis(tert-butyl peroxide) hexyne; Isobutyryl peroxide, 3,5,5-trimethylhexanoyl peroxide, octanoyl peroxide, Lauroyl peroxide, stearoyl peroxide, SUKUSHI nick acid peroxide, Diacyl peroxide, such as m-toluoyl and benzoyl peroxide, and benzoyl peroxide; Di-n-propyl peroxi dicarbonate, Diisopropyl peroxi dicarbonate, bis(4-t-butyl cyclohexyl) peroxi dicarbonate, Di-2-ethoxyethylperoxydicarbonate, di-2-ethylhexylperoxycarbonate, Peroxy carbonate;alpha, such as di-3-methoxybutyl peroxydicarbonate and JI (3-methyl-3-methoxy butyl) peroxi dicarbonate, alpha'-bis(neo decanoyl peroxy) diisopropylbenzene, cumil peroxy neodecanoate, 1, 1, 3, and 3-tetramethyl butylperoxy NEODO decanoate, 1-cyclohexyl-1-methylethyl peroxy neo decanoate, T-hexylperoxy neodecanoate, t-butylperoxy neodecanoate, t-hexyl peroxy pivalate, t-butylperoxy perpivalate, 1, 1, 3, and 3-tetramethyl butylperoxy 2-ethylhexanoate, 2, the 5-dimethyl -2, a 5-bis(2-ethylhexanoyl peroxy) hexane, 1-cyclohexyl-1-methylethyl peroxy-2-ethylhexanoate, t-hexyl peroxy 2-ethylhexanoate, tert-butyl peroxide 2-ethylhexanoate, T-buthylperoxy isobuthylate, t-hexyl peroxy isopropyl MONOKABONETO, t-butyl PAOKISHIME rake acid, tert-butyl peroxide 3, 5, and 5-trimethyl hexanoate, T-butyl peroxy laurate, 2, the 5-dimethyl -2, a 5-bis(m-toluyl peroxy) hexane, Tert-butyl peroxide isopropyl mono-carbonate, tert-butyl peroxide 2-ethylhexyl mono-carbonate, t-hexyl peroxy benzoate, 2, the 5-dimethyl -2, a 5-bis(benzoylperoxy) hexane, T-butyl peroxyacetate, tert-butyl peroxide-m-toluyl benzoate, Peroxy ester;t-BUCHIRUPAOKI sialyl mono-carbonate, such as t-butyl peroxybenzoate and bis(tert-butyl peroxide) isophthalate, t-butyl trimethylsilyl peroxide, 3, 3', 4, a 4'-tetrakis (t-butyl par oxycarbonyl) benzophenone, 2 and the 3-dimethyl -2, 3-diphenyl butane, etc. are included. Polyfunctional radical generating agents, such as 4 and a 4'-tetrapod (t-butyl par oxycarbonyl) benzophenone, are desirable in order to act also as a cross linking agent, a 2 and 2-bis(4 and 4-G t-butylperoxycyclohexyl) propane, 3, 3', and. Moreover, radical generating agents other than peroxides, such as azobisisobutyronitril, may be used.

[0109] As for the addition of a radical generating agent, it is desirable that they are 0.1 - 20 % of the weight and further 1 - 5 % of the weight to a cross-linking polymer chain. If there are too few radical generating agents, crosslinking density will become small, if many [too], a bridge formation object will become porosity or micro phase separation structure will be confused.

[0110] When adding a radical generating agent to the copolymer containing a cross-linking polymer chain, after formation of micro phase separation structure fully advances, it is desirable that crosslinking reaction starts. Formation of micro phase separation structure advances above the glass transition temperature of each polymer chain of a copolymer. For this reason, it is desirable that the glass transition temperature of a polymer chain is lower than the radical generating temperature of a radical generating

agent enough.

[0111] A 2 and 2-bis(4 and 4-G t-butylperoxycyclohexyl) propane or 3, 3', and 4 and the constituent which added the 4'-tetrapod (t-butyl par oxycarbonyl) benzophenone one to 5% of the weight to 1 and 2-polybutadiene chain are desirable to a block copolymer with this viewpoint to 1 and 2-polybutadiene chain, a polyethylene oxide chain, or a polypropylene oxide chain. The glass transition temperature of about 20 degrees C, polyethylene oxide, and polypropylene oxide of the glass transition temperature of 1 and 2-polybutadiene is 0 degree C or less. A 2 and 2-bis(4 and 4-G t-butylperoxycyclohexyl) propane and 3, 3', and when temperature up of 4 and the 4'-tetrapod (t-butyl par oxycarbonyl) benzophenone is carried out at 4 degrees C/m, the pyrolysis temperature of each radical generating agent is 139 degrees C and 125 degrees C.

[0112] The above-mentioned constituent is heated at about 50 degrees C from a room temperature, micro phase separation structure is formed and it heats gradually to the pyrolysis temperature of a radical generating agent, and a bridge can be constructed and a cross-linking polymer chain can be stiffened. However, when temperature is made high too much, before sufficient bridge formation is performed, order-disorderly transition temperature is reached, and there is a possibility that uniform melt may arise. In this case, since 3, 3', 4, and a 4'-tetrapod (t-butyl par oxycarbonyl) benzophenone generate a radical also by UV irradiation, they can be made to construct a bridge at low temperature, and they are convenient.

[0113] The block copolymer which consists of a polybutadiene chain and alpha-methyl acrylic polymer chains, such as polymethylmethacrylate, may be used. For example, they are a 2 and 2-bis(4 and 4-G t-butylperoxycyclohexyl) propane or 3, 3', and the constituent that added 4 and a 4'-tetrapod (t-butyl par oxycarbonyl) benzophenone one to 5% of the weight to 1 and 2-polybutadiene chain at the block copolymer of 1 and 2-polybutadiene chain and a polymethylmethacrylate chain. Although polymethylmethacrylate has 105 degrees C and a comparatively high glass transition temperature, if an electron ray is irradiated, in order to decompose, low-temperature annealing comparatively also becomes easy to volatilize. That is, in polymethylmethacrylate, the pyrolysis facilitatory effect by electron beam irradiation is acquired.

[0114] Moreover, if a solvent is slowly evaporated from the block-copolymer solution of a polybutadiene chain and a polymethylmethacrylate chain and a thick film is formed, micro phase separation structure good without annealing can be formed. In this case, if a solvent is evaporated at temperature lower enough than the pyrolysis temperature of a radical generating agent, formation of micro phase separation structure will not be checked by progress of bridge formation of a cross-linking polymer chain. This approach produces thick porous membrane, and when it is filled up with a metal etc. in this hole and manufactures the nano structure, it can be especially used for it suitably. Even if it uses Pori alpha methyl styrene, the same effectiveness as polymethylmethacrylate is acquired.

[0115] Polymethacrylate and Pori alpha methyl styrene can adjust glass transition temperature also by the substituent. For example, the glass transition temperature of Pori n-propyl methacrylate and the Pori n-butyl methacrylate is 35 degrees C and 25 degrees C, respectively. For this reason, annealing in low temperature is possible for the copolymer containing these polymer chains, and it can form good micro phase separation structure. Glass transition temperature also with the low Pori alpha methyl styrene by which the 4th place was butyl-ized is shown. Although the polymethacrylate permuted by the alkyl group with many carbon numbers from six pieces shows a still lower glass transition temperature, if an electron ray is irradiated, it will lifting-come to be easy of crosslinking reaction. Since Pori n-propyl

methacrylate, the Pori n-butyl methacrylate, and Pori s-butyl methacrylate have a pyrolysis facilitatory effect by a low glass transition temperature and electron beam irradiation, they are desirable. The polymethacrylate permuted by branching alkyl group like a 2-ethylhexyl radical has an expensive monomer, although there are many carbon numbers of a substituent and the pyrolysis facilitatory effect by electron beam irradiation is acquired. When acquisition carries out and it takes into consideration also easy, the Pori n-butyl methacrylate and Pori s-butyl methacrylate are the most desirable.

[0116] A polyisobutylene, polypropylene, etc. can also be used as a polymer chain having the pyrolysis facilitatory effect by a low glass transition temperature and electron beam irradiation.

[0117] In order to acquire a pyrolysis facilitatory effect, when irradiating an electron ray, in order for 1 and 2-polybutadiene chain to construct a bridge also with an electron ray, they may decrease in number and do not need to add the amount of a radical generating agent at all. Although it is not necessary to necessarily use a copolymer with a low glass transition temperature when not adding a radical generating agent, there is an inclination for crosslinking density to fall. Therefore, it is desirable to add a cross linking agent in this case.

[0118] Bismaleimide, polyfunctional acrylate, polyfunctional methacrylate, a polyfunctional vinyl compound, the silicon compound that has Si-H association are contained in the example of a cross linking agent. Especially bismaleimide is excellent in respect of thermal resistance. - bis[4-(paraamino phenoxy) phenyl] propane, and bis(4-maleimide phenyl) methane, bis(4-maleimide phenyl) ether, 2, and 2 '2, 2' bis[-] [4-(paraamino phenoxy) phenyl] hexafluoropropane etc. is contained in the example of bismaleimide. As for the addition of a cross linking agent, it is desirable that they are 0.1 - 100 % of the weight and further 1 - 20 % of the weight to a cross-linking polymer chain. If many [when there are too few cross linking agents, crosslinking density is small, and / too], micro phase separation structure will turbulence-come to be easy.

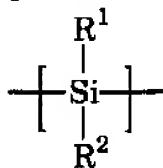
[0119] The bridge formation object of 1 and 2-polybutadiene is excellent in electrical characteristics, such as thermal resistance and insulation, moisture resistance, and a mechanical property. For this reason, the copolymer which consists of 1, 2-polybutadiene chain and a polyethylene oxide chain, a polypropylene oxide chain, or a polymethylmethacrylate chain, and the constituent containing a radical generating agent are suitable for producing the film for pattern formation, or a porous-structure object. The porous material which consists of bridge formation polybutadiene can be used for various filters etc., and is dramatically useful.

[0120] A polysilane chain may be used as a precursor of a heat-resistant polymer chain. The chemical formula of polysilane, an example, and a synthetic approach are as having mentioned already. A polysilane chain is photooxidized by irradiating ultraviolet rays in air or an oxygen content ambient atmosphere. Consequently, the radical edge of reactivity or cross-linking generates by desorption of a side chain etc., or the cleavage of a principal chain, generation of siloxane association by insertion of oxygen, etc. take place. If it calcinates after photooxidation, the crosslinking reaction which made siloxane association the subject will occur, and it will be changed into the structure of SiO₂ resemblance. Moreover, a polysilane chain and a polycarbosilane chain will be changed into silicon carbide (SiC) if ultraviolet rays are irradiated and calcinated under anoxia or a hypoxia ambient atmosphere. Formed SiO₂ or SiC shows high thermal resistance.

[0121] The example of a desirable polysilane chain has an aromatic substitution radical and an alkyl group. Such polysilane has the repeat unit shown in the following chemical formula.

[0122]

[Formula 8]



[0123] Here, R₁ expresses the aromatic substitution radical which is not permuted [the permutation of carbon numbers 6-20, or], and its a phenyl group is the most desirable. R₂ expresses the alkyl group which is not permuted [the permutation of carbon numbers 1-6, or], and its a methyl group is the most

desirable. A phenyl group *****s by UV irradiation and Pori (methylphenyl silane) is especially desirable a lifting and cone sake in crosslinking reaction.

[0124] It is desirable to use the block copolymer which consists of a polysilane chain, a polyethylene oxide chain, or a polypropylene oxide chain. After carrying out the spin coat of such a block copolymer on a substrate, forming the film and forming phase separation structure, it exposes by ultraviolet rays, it heats if needed, and crosslinking reaction is advanced. Furthermore it heats, and a pyrolysis nature polymer chain is pyrolyzed and removed. Consequently, SiO₂ prototype or the pattern of SiC with which phase separation structure was imprinted is formed. Etching processing, plating, etc. of a substrate can be performed good by using this pattern as a mask.

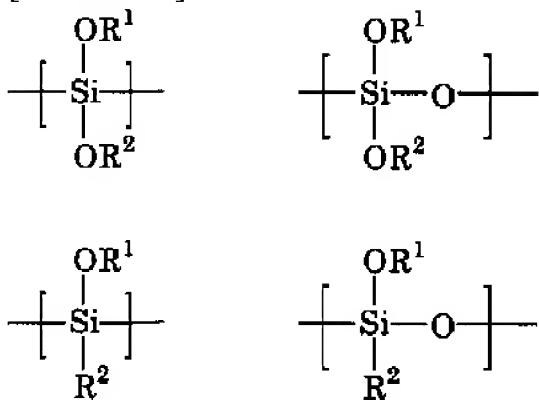
[0125] Additives, for example, fullerene, such as a sensitizer, a radical generating agent, and an acid generator, 3 and 3', 4, a 4'-tetrakis (t-butyl par oxycarbonyl) benzophenone, etc. may be added to the copolymer containing a polysilane chain if needed.

[0126] A polysiloxane chain may be used as a precursor of a heat-resistant polymer chain. A polysiloxane chain can make molecular weight distribution small by the living polymerization of an annular oligo siloxane. If the polysiloxane chain which has an alkoxy group in a side chain is heated under existence of an acid catalyst, with desorption of an alkoxy group, it will generate siloxane association, will carry out three-dimensions bridge formation, and thermal resistance and its mechanical strength will improve.

[0127] The polysilane chain and polysiloxane chain which have hydroxyl or an alkoxy group in a side chain are changed into SiO₂ and SiO₂ allied substances by calcinating. Such polysilane and a polysiloxane have a repeat unit as shown for example, in the following chemical formula.

[0128]

[Formula 9]



[0129] Here, R₁ and R₂ show the permutation of a hydrogen atom and carbon numbers 1-20 or an unsubstituted alkyl group, an aryl group, and an aralkyl radical independently, respectively. Examples are polysiloxanes, such as polysilane, such as Pori (G i-propoxysilane) and Pori (G t-butoxysilane), Pori (G i-propoxy siloxane), and Pori (G t-butoxy siloxane), etc.

[0130] If the block copolymer or graft copolymer which consists of a pyrolysis nature polymer chain like these polysilane chains or a polysiloxane chain, a polyethylene oxide chain, or a polypropylene oxide chain is calcinated, the porous-structure object which consists of SiO₂ allied substances with which micro phase separation structure was imprinted can be formed. Such porous membrane functions good as a mask. Moreover, it is applicable to various function part material, such as a magnetic-recording medium and an electrode material, by filling up the hole of a porous-structure object with mineral matter, such as a metal.

[0131] A polyamide acid may be used as a heat-resistant polymer chain. If a polyamide acid and an end amino-group polymer are mixed, a carboxyl group and the amino group will form a salt and the graft copolymer to which the end amino-group polymer hung down from the polyamide acid principal chain will be formed. The Kapton precursor etc. can be used as a polyamide acid. As an end amino-group polymer, the polyethylene oxide which has a methoxyl group or a diphenyl methoxyl group as amino propoxyl or dimethylamino propoxyl, and an end group of another side as one end group, polypropylene oxide, polymethylmethacrylate, etc. can be used. It is desirable in order to carry out phase separation especially of the copolymer which consists of a polyamide acid and end amino-group polypropylene oxide good. In this case, the magnitude of the domain of micro phase separation structure is controllable by changing each molecular weight of a polyamide acid and an end amino-group polymer. Moreover, the gestalt of micro phase separation can also be easily changed by changing the mixing ratio of a polyamide acid and an end amino-group polymer.

[0132] A polyacrylonitrile chain + polyethylene oxide chain, polyacrylonitrile chain + polypropylene oxide chain, polymethylphenylsilane chain + polystyrene chain, polymethylphenylsilane chain + Pori alpha-methyl-styrene chain, and polymethylphenylsilane chain + polymethyl methacrylate, a polymethylphenylsilane chain + polyethylene oxide chain, a polymethylphenylsilane chain + polypropylene oxide chain, etc. are contained in the example of a suitable combination of the heat-resistant polymer chain and pyrolysis nature polymer chain which were described above.

[0133] The heat-resistant matter may be made unevenly distributed in one polymer phase of the block copolymer which consists of a hydrophilic polymer chain and a hydrophobic polymer chain, or a graft copolymer. As heat-resistant matter, the inorganic thermal-resistance matter, its precursor, or thermosetting resin is used. In this case, all the polymer chains that constitute a copolymer may be pyrolysis nature. For example, although both polymer chains of the block copolymer which consists of a polyethylene oxide chain and a polypropylene oxide chain are pyrolysis nature, polyethylene oxide is a hydrophilic property and polypropylene oxide is hydrophobicity. When it mixes to a block copolymer, it is tended to be unevenly distributed in the polyethylene oxide phase which is a hydrophilic property of the inorganic thermal-resistance matter or thermosetting resin. If it heats, and a block copolymer is pyrolyzed and is volatilized after carrying out micro phase separation of this mixture, the inorganic thermal-resistance matter with which micro phase separation structure was imprinted, or the porosity pattern of thermosetting resin will be formed. When this porosity pattern is used as a mask, good etch selectivity is obtained. Moreover, good endurance will be acquired, if the hole of a porous-structure object is filled up with a metal etc. and it uses for a magnetic-recording medium, an electrode, etc.

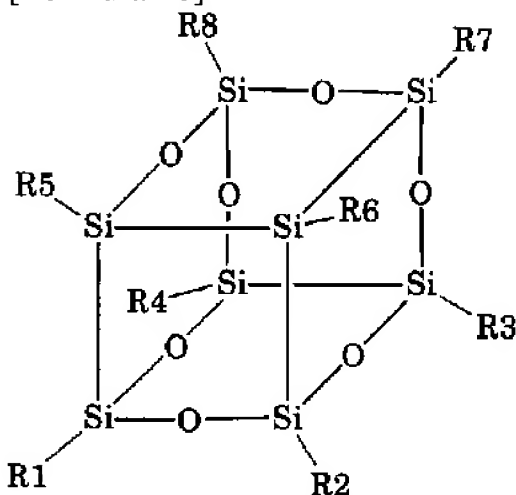
[0134] Metallic-oxide gel, a metal alkoxide polymer, a metallic-oxide precursor, a metal nitride precursor, a metallic oxide, a metal particle, a metal salt, and a metal complex are contained in the example of the inorganic thermal-resistance matter or its precursor. Silicon, titanium, aluminum, a zirconium, a tungsten, vanadium, etc. are contained in a metaled example. Metallic-oxide gel can be obtained by hydrolyzing a metal alkoxide. Alkyl alkoxysilane, such as alkoxysilane, such as a tetramethoxy silane, a tetra-ethoxy silane, tetra-isopropoxysilane, tetra-isopropoxy aluminum, and tetraisopropoxy titanium, epoxybutyltriethoxysilane, and pro PIRUTORI ethoxy aluminum, is contained in the example of a metal alkoxide. A poly diethoxy siloxane etc. is contained in the example of a metal alkoxide polymer. T resin, such as poly silsesquioxane and poly HEDORARUORIGOME rucksack silsesquioxane (POSS), polysilazane, etc. are contained in the example of a metallic-oxide precursor or a metal nitride precursor.

[0135] However, metallic-oxide gel is inferior to storage stability. Moreover, if the degree of cross linking of metallic-oxide gel is too high, formation of the micro phase separation structure of a copolymer will be checked. For this reason, after applying on a substrate the solution which mixed metallic-oxide gel precursors, such as a low-molecular metal alkoxide or an organic metal salt, to the copolymer, forming the film and forming micro phase separation structure, it is desirable to make the catalyst of an acid etc. act and to make it convert to metallic-oxide gel.

[0136] Moreover, it is desirable to use poly silsesquioxane, T resin, or polysilazane. Since especially T resin can control a bridge formation cure rate by the catalyst, it does not check formation of micro phase separation structure. After micro phase separation structure is formed, according to a catalyst, mutually, three-dimensions bridge formation can be carried out and T resin can be hardened. The example of T resin is shown in the following chemical formula.

[0137]

[Formula 10]



[0138] Here, R1-R8 show the permutation of a hydrogen atom, a halogen atom, hydroxyl, a thiol group, an alkoxyl group, a SHIRIROKISHIRU radical, and carbon numbers 1-20 or an unsubstituted alkyl group, an alkenyl radical, an alkynyl group, an aryl group, and an aralkyl radical independently, respectively. As T resin being concrete, the thing R1-whose R8 are a hydrogen atom, a methyl group, a hexyl group, a vinyl group, or a dimethyl SHIRIROKISHIRU radical, or the thing a cyclopentyl group and whose R8 R1-R7 are a hydrogen atom, hydroxyl, an allyl group, 3-chloropropyl radical, or 4-vinyl phenyl group is mentioned.

[0139] Poly methyl silsesquioxane, poly methyl-hydronalium silsesquioxane, polyphenyl silsesquioxane, polyphenyl-methyl silsesquioxane, polyphenyl-polypropylene pill silsesquioxane, polyphenyl-vinyl silsesquioxane, poly cyclohexyl silsesquioxane, poly cyclopentyl silsesquioxane, and poly cyclohexyl silsesquioxane T8 cube, Pori (2-chloro ethyl) silsesquioxane, etc. are contained in the example of poly silsesquioxane.

[0140] Pori (2-BUROMO ethyl) silsesquioxane can also be made to construct a bridge by UV exposure although crosslinking reaction advances also at low temperature. For this reason, after the glass transition temperature of a polysiloxane system forms micro phase separation structure using a low copolymer, UV exposure can be carried out and it can be made to harden. Poly hydronalium silsesquioxane, polyphenyl silsesquioxane, Pori t-butoxy silsesquioxane, etc. can be used like the above.

[0141] After mixing silsesquioxane to a copolymer and forming micro phase separation structure, a

curing catalyst can be made to be able to act and bridge formation hardening can be carried out. As a curing catalyst, dibutyltin diacetate, zinc acetate, 2-ethylhexanoic acid zinc, etc. are used. As for a curing catalyst, it is desirable to add in 0.1 - 0.5% of the weight of the range to silsesquioxane. After mixing silsesquioxane with a copolymer and forming micro phase separation structure, bridge formation hardening may be carried out by hydrochloric acid gas or the solution of hydrochloric acid.

[0142] Furan resin, such as a polyamide acid, an epoxy resin, polyamide resin, polysulfide resin, formaldehyde resin, phenol-formaldehyde resin, resorcinol-formaldehyde resins, and furfuryl alcohol resin, melamine resin, aniline resin, toluenesulfonic acid amide resin, isocyanate resin, alkyd resin, furfural resin, polyurethane, resorcinol resin, the poly carbodiimide, a poly para-phenylene vinylene precursor polymer, etc. are contained in the example of thermosetting resin. Since it is easily removable with ashing etc. after preservation stability uses thermosetting resin for a good top as a mask, it is desirable. Furan resin, such as a polyamide acid, formaldehyde resin, phenol-formaldehyde resin, resorcinol-formaldehyde resins, and furfuryl alcohol resin, melamine resin, etc. are desirable especially, and a polyamide acid is the most desirable.

[0143] Polyethylene oxide, Pori (hydroxyethyl methacrylate), polyacrylic acid, polymethacrylic acid and these carboxylate, the polyvinyl pyridine chlorinated the fourth class, polyvinyl alcohol, Pori (hydroxystyrene), etc. are included in the example of the hydrophilic polymer chain which constitutes a block copolymer. Especially, polyethylene oxide, Pori (hydroxyethyl methacrylate), polyacrylic acid, and polymethacrylic acid are desirable.

[0144] Polypropylene oxide, polystyrene, Pori alpha methyl styrene, polymethacrylate, polybutadiene, polyisoprene, a polysiloxane, a fluorine content polymer, etc. are contained in the example of the hydrophobic polymer chain which constitutes a block copolymer. Before the heat-resistant matter hardens these polymer chains, glass transition temperature is low [polymer chains] so that phase separation structure can be formed, and it is desirable that it is pyrolysis nature. Polysiloxanes, such as polypropylene oxide which can be especially pyrolyzed at low temperature, Pori alpha methyl styrene, polymethacrylic acid ester, and poly dimethylsiloxane with a low glass transition temperature, etc. are desirable, and polypropylene oxide and poly dimethylsiloxane are the most desirable.

[0145] For an example with a suitable combination of the polymer chain which constitutes the block copolymer or graft copolymer used with the heat-resistant matter A polyethylene oxide chain + polypropylene oxide chain, a polyethylene oxide chain + polymethylmethacrylate chain, A polyethylene oxide chain + Pori alpha-methyl-styrene chain, a polyethylene oxide chain + polystyrene chain, A polyethylene oxide chain + polyvinyl pyridine chain, a Pori (hydroxyethyl methacrylate) chain + polypropylene oxide chain, A Pori (hydroxyethyl methacrylate) chain + Pori alpha-methyl-styrene chain, A Pori (hydroxyethyl methacrylate) chain + polystyrene chain, a polyacrylic acid chain + polypropylene oxide chain, A polyacrylic acid chain + polymethylmethacrylate chain, a polymethacrylic acid chain + polymethylmethacrylate chain, A polyacrylic acid chain + polyphenyl methyl siloxane chain, a polyethylene oxide chain + poly dimethylsiloxane chain, a polyethylene oxide chain + polyphenyl methyl siloxane chain, a polyethylene oxide chain + polyvinyl methyl siloxane chain, etc. are contained. Also among these, a polyethylene oxide chain + polypropylene oxide chain and a polyethylene oxide chain + poly dimethylsiloxane chain are desirable, and a polyethylene oxide chain + poly dimethylsiloxane chain is the most desirable. For example, what mixed thermosetting resin, such as a polyamide acid, to the block copolymer or graft copolymer of a polyethylene oxide chain + poly dimethylsiloxane chain can be used good as a constituent for pattern formation.

[0146] Especially the mixing ratio with the heat-resistant matter, a block copolymer, or a graft copolymer is not limited. The heat-resistant matter has the desirable 1 - 500 weight section to the block-copolymer or graft-copolymer 100 weight section, its 5 - 100 weight section is more desirable, and its 10 - 50 weight section is still more desirable. If there are few loadings of the heat-resistant matter, the function as a mask cannot fully be achieved. When there are too many loadings of the heat-resistant matter, phase separation structure is confused and it becomes impossible to form a good pattern.

[0147] As for the solvent used in case a mixed solution with a copolymer, the heat-resistant matter, or its precursor is prepared, it is desirable that it is a good solvent to both a copolymer and the heat-resistant matter, or its precursor. It is desirable to use a good solvent also to which polymer chain which constitutes a copolymer especially. If a solvent with extremely bad solubility is used to a specific polymer chain, a micell will be easy to be formed in a solution. In this case, in case the thin film [, such as mold film of magnetic films, such as a mask of patterning and a magnetic-recording medium,]-like micro phase separation structure is formed, it becomes difficult for the hysteresis of the micellar structure produced in the solution to remain, and to obtain a good micro phase separation structure pattern.

[0148] As mentioned above, in order to form desired micro phase separation structure from a block copolymer or a graft copolymer, it is desirable to adjust the presentation ratio of two sorts of polymer chains. In the case of a lock copolymer, according to the presentation ratio of A polymer and B polymer, a phase separation gestalt changes as follows roughly A-B jib. When the presentation ratio of a a small number of phase is very low, a a small number of phase condenses, a spherical domain is formed, and it becomes sea island structure. If the presentation ratio of two phases becomes about 7:3, a a small number of phase will form a column-like domain, and will become cylinder structure. In the 1:1 neighborhoods, a bi-phase forms a sheet-like domain, respectively and the presentation ratio of two phases serves as lamella structure in which these carried out the laminating by turns.

[0149] here -- A-B -- a jib -- in a lock copolymer, a phase diagram inclines toward a polymer phase side with the large value of a solubility parameter greatly [surface energy] that is,. This means that the presentation which forms domain structures, such as lamellae, a cylinder, and sea island structure, inclines a little according to the combination of two sorts of polymer chains. If the solubility parameters of two sorts of polymers which constitute a block copolymer specifically differ 1cal0.5/cm1.5 about, the optimal presentation will move to the direction of a polymer with larger about 5% solubility parameter than the above-mentioned presentation ratio. Moreover, when a block copolymer contacts a substrate, a polymer with the small difference of surface energy with a substrate segregates to a substrate side. For example, in the block copolymer of a PS-PMMA system, PMMA tends to deposit in a substrate side. On the contrary, in a PS-PB (polybutadiene) system block copolymer, PS tends to deposit in a substrate side.

[0150] When it is going to form the thin film of sea island structure from a block copolymer, as for the presentation ratio of two sorts of polymer chains, it is desirable to set up near the transition point of sea island structure and earthworm structure. In this case, although the optimal presentation ratio of a block copolymer cannot generally be *****ed since an interaction works between a polymer and a substrate, prediction is possible to some extent. That is, since it becomes easy to segregate a a small number of phase on a substrate front face when the difference of surface energy with a substrate is a small phase, it is required to enlarge the presentation of a a small number of phase more. For example, by the PS-PMMA system, since PMMA tends to deposit on a substrate front face, PS needs to make

larger than PS presentation of the copolymer which is a a small number of phase the PMMA presentation of the copolymer whose PMMA is a a small number of phase. Moreover, distribution of the magnitude of a ball or a cylinder changes also with differences in the surface tension of two sorts of polymers which constitute a block copolymer. Also from this reason, the optimal presentation ratios for forming phase separation structure differ by the block copolymer whose A polymer is a a small number of phase, and the block copolymer whose B polymer is a a small number of phase. For example, supposing the optimal presentation whose A polymer which is affinitive to a substrate forms a dot on a substrate is A:B=20:80, the optimal presentation in which B polymer forms a dot on a substrate may be set to A:B=85:15. This is because the polymer of the excessive volume is needed in bulk, so that a polymer tends to stick to a substrate side.

[0151] As for the volume fraction of two polymer phases which constitute a block copolymer, it is desirable to set up as follows. For example, in forming sea island structure, it sets the volume fraction of one phase as 15 - 30% of range still more preferably 10 to 35% preferably 5 to 40%. The lower limit of a volume fraction is prescribed by the consistency of an island, and a upper limit is specified by the range which can maintain sea island structure. If a upper limit is exceeded, it will become another structures, such as a cylinder instead of sea island structure. In addition, when forming sea island structure into a thin film with a thickness of about several 10nm, in order that the effect of an interface may come out greatly, the above-mentioned optimum value becomes small about 2 to 5%. In order to adjust the volume fraction of two phases, the copolymerization ratio of a block copolymer may be controlled and the molecular volume of a polymer chain may be controlled. Various technique for controlling the molecular volume of a polymer chain can be considered. For example, in case the fourth class of a polyvinyl pyridine chain is chlorinated, the molecular volume of an alkyl group or a counter anion may be controlled. Moreover, the matter with sufficient compatibility may be mixed to a specific phase, and the volume fraction of a phase may be adjusted. Under the present circumstances, as matter to mix, the homopolymer of the polymer chain which constitutes a block copolymer etc. is used.

[0152] In order to form good three-dimensions BAIKONTINYUASU structure from a block copolymer, it is required for the precursor of the precursor of A polymer chain, B polymer chain and A polymer chain, and B polymer chain, the precursor of A polymer chain, B polymer chain, or A polymer chain and the precursor of B polymer chain to be mutually immiscible. When a precursor is used, after forming phase separation structure, the chemical reaction of the precursor is carried out on the temperature conditions below the glass transition temperature of a copolymer, and it changes into a desired polymer chain. In this case, as for the molecular weight of each block, it is desirable that it is 3000 or more. In the solution of two block copolymers which have the immiscible polymer chain of each other, in order to adjust a presentation ratio, a small amount of homopolymer may be added if needed.

[0153] Various kinds of additives may be mixed in the solution of a block copolymer. It is desirable to use specifically what has high compatibility as an additive with one side of the polymer chain which carries out phase separation. In this case, an additive can be made easily unevenly distributed in a polymer phase with good compatibility in the process in which phase separation structure is formed. Consequently, the etching resistance of the phase containing an additive can be raised. Better patterning becomes possible by making an additive especially unevenly distributed in a heat-resistant phase.

[0154] As an additive, metal salts and organometallic compounds, such as Cr, V, Nb, Ti, aluminum, Mo, Li, Lu, Rh, Pb, Pt, Au, and Ru, are mentioned, for example. The metallic element produced by returning these can be used as the growth nucleus of the magnetic film of a magnetic-recording medium, and an

electrode material of an electrochemistry cel. As such an additive, a lithium 2, 4-pentane JIONETO, Lithium tetramethyl heptane JIONETO, a ruthenium 2, 4-pentane JIONETO, Magnesium 2, 4-pentane JIONETO, magnesium hexafluoro pentane JIONETO, Magnesium trifluoro pentane JIONETO, manganese (II) 2, 4-pentane JIONETO, Molybdenum (V) ethoxide, (Molybdenum VI) oxide screw (2, 4- ** NTANJIONETO), Neodium 6, 6, 7, 7, 8, and 8, 8-heptafluoro -2, the 2-dimethyl -3, 5-octane JIONETO, Neodium hexafluoro pentane JIONETO, neodium (III) 2, 4-pentane JIONETO, Nickel (II) 2, 4-pentane JIONETO, (Niobium V) n-butoxide, (Niobium V) n-ethoxide, palladium hexafluoro pentane JIONETO, Palladium 2, 4-pentane JIONETO, platinum hexafluoro pentane JIONETO, Platinum 2, 4-pentane JIONETO, rhodium trifluoro pentane JIONETO, A ruthenium (III) 2, 4-pentane JIONETO, and tetrabutylammonium hexa chloro PURACHINETO (IV) tetrabromo golden (III) cetyl pyridinium salt etc. is mentioned.

[0155] The metal particle several nm - 50nm or less which raised compatibility specifically to one polymer phase as an additive and by which surface treatment was carried out may be used. The approach of covering a metal particle with a polymer is indicated by JP,10-251548,A. The approach of covering a metal particle with a block copolymer is indicated by JP,11-60891,A. For example, the metal particle covered with A homopolymer is segregated to A polymer chain of an A-B block copolymer, and the metal particle covered with B homopolymer is segregated to B polymer chain of an A-B block copolymer. in this case, the polymer phase which shows high compatibility among each polymer phase from which a metal particle constitutes an A-B block copolymer -- it segregates in the center section mostly. Moreover, the metal particle covered with the A-B block copolymer is segregated to the interface of A polymer chain and B polymer chain. If such an approach is used, the polymer phase of arbitration can be made to segregate the same metallic element optionally.

[0156] It may not only mix but an additive may be chemically combined with the side chain or principal chain of a block copolymer. In this case, an additive can be made easily unevenly distributed in a specific phase by embellishing only a specific polymer with the functional molecular structure. The structure which is easy to combine with a specific additive is introduced into the specific principal chain or specific side chain of a polymer, and before forming phase separation structure, an additive may be introduced into a polymer chain by making the steam or solution of an additive contact behind. For example, if chelate structure is introduced into a polymer chain, a metal ion can be selectively doped to high concentration. Chelate structure may be introduced into a principal chain and may be introduced into the ester part of polyacrylic ester etc. as a substituent. If the ion-exchange-resin structure of having ionicity radicals, such as pyridinium salt structure, is introduced into a polymer, a metal ion etc. can be doped good by counter ion exchange.

[0157] When a plasticizer is added into a pattern formation ingredient, since micro phase separation structure can be formed by short-time annealing, it is desirable. Although especially the addition of a plasticizer is not limited, it is 2 - 10 % of the weight still more preferably one to 20% of the weight preferably one to 70% of the weight to a block or a graft copolymer. If there are too few additions, the acceleration effectiveness of micro phase separation structure formation will not fully be acquired, but if many [too], the regularity of micro phase separation structure will be disturbed.

[0158] Aromatic series ester, fatty acid ester, etc. are contained in the example of a plasticizer. examples are adipic-acid dimethoxy ethyl,; adipic-acid system plasticizers, for example, adipic-acid dibutoxy ethyl,; pyromellitic acid system plasticizers, for example, octyl pyromellitate etc.,; trimellitic acid system plasticizers, for example, octyl trimellitate etc., such as a phthalate ester plasticizer, for example,

dimethyl phthalate, dibutyl phthalate, G 2-ethylhexyl phthalate, dioctyl phthalate, and JISO nonyl phthalate, etc., etc., dibutyldiglycol adipate, adipic-acid dialkylene glycol, etc.

[0159] A polymerization nature low molecular weight compound may be added as a plasticizer. For example, to the block copolymer or graft copolymer which has a polymer chain with a comparatively high glass transition temperature like polyamide **** which are a polyimide chain and its precursor, polymerization nature low molecular weight compounds, such as bismaleimide, are added. A polymerization nature low molecular weight compound has an operation of the plasticizer which the fluidity of a polymer chain is raised [plasticizer] at the time of heating, and promotes formation of phase separation structure. and a polymerization nature low molecular weight compound -- final -- a polymerization -- since it hardens and micro phase separation structure is fixed, porous structure can be strengthened.

[0160] - bis[4-(paraamino phenoxy) phenyl] propane, and bis(4-maleimide phenyl) methane, bis(4-maleimide phenyl) ether, 2, and 2 '2, 2' bis[-] [4-(paraamino phenoxy) phenyl] hexafluoropropane etc. is contained in the example of bismaleimide. The addition of bismaleimide is 2 - 10 % of the weight still more preferably one to 20% of the weight preferably one to 70% of the weight. Although a possibility that it may be confused somewhat has micro phase separation structure when it is going to strengthen micro phase separation structure with the polymer of bismaleimide, it is desirable to make [many / comparatively] an addition. It is desirable to specifically add bismaleimide in 10 - 50% of the weight of the range to polymer chains, such as polyamide **** which should be plasticized.

[0161] By adding a cross linking agent to a copolymer, or introducing a cross-linking radical into it, after forming micro phase separation structure, a bridge may be mutually constructed in three dimensions in a copolymer. According to such bridge formation, the thermal or mechanical reinforcement of micro phase separation structure can be raised further, and stability can be raised. When thermal resistance is taken into consideration, the immiscible thing of each polymer phase is essentially desirable. However, even if it is the phase separation structure which consists of phases which are not immiscible, thermal resistance is improvable by constructing a bridge mutually in the polymer chain which forms a phase.

[0162] In case micro phase separation structure is formed from a block copolymer, it is common to anneal above glass transition temperature (below pyrolysis temperature). However, when it anneals under an oxygen content ambient atmosphere, a polymer denaturalizes and deteriorates by oxidation reaction, cannot form good micro phase separation structure, the processing time becomes long, or there is a possibility that desired etch selectivity may no longer be obtained. In order to prevent degradation of such a copolymer, it is desirable to anneal under an anoxia condition in the dark place where photodegradation cannot happen easily preferably. However, since annealing under anoxia conditions needs severe ambient atmosphere control, it tends to cause buildup of a manufacturing cost. Then, it is desirable to add an antioxidant or a photodegradation inhibitor to a block copolymer or a graft copolymer. Although especially definition is not carried out for an antioxidant or a photodegradation inhibitor, the radical trap agent which carries out the trap of the radical kind produced by oxidation reaction or the photodegradation reaction is used good.

[0163] Specifically, metal complex system photodegradation inhibitors, such as HALS (Hindered Amine Light Stabilizer) and copper which are represented by piperidine system compounds, such as sulfur system anti-oxidants, such as phenolic antioxidants, such as 3 and 5-G tert-butyl-4-hydroxytoluene, the Lynn system anti-oxidant, and a sulfide derivative, and bis(2, 2, 6, and 6-tetramethyl piperidinyl - 4) sebacate, and nickel, etc. are used.

[0164] Although especially the loadings of an antioxidant or a photodegradation inhibitor are not limited, it is preferably set up to 0.1 - 0.5% of the weight still more preferably 0.05 to 1% of the weight 0.01 to 10% of the weight. If there are too few loadings, the antioxidizing effectiveness or the photodegradation prevention effectiveness is not enough. When there are too many loadings, there is a possibility of carrying out the disturbance of the phase separation structure of a copolymer.

[0165] On the other hand, these antioxidants or a photodegradation inhibitor has a possibility of checking the smooth pyrolysis of a pyrolysis nature polymer chain. Then, it is desirable whether it volatilizes above the pyrolysis temperature of a pyrolysis nature polymer chain and that what is decomposed is used. Moreover, it is desirable that an antioxidant etc. does not exist, when carrying out non-deliquesce [of the heat-resistant polymer chain] with heating in air and raising thermal resistance. In this case, whether it not volatilizing at the temperature which forms micro phase separation, but volatilizing at non-deliquesce temperature, and the thing to decompose are desirable. Therefore, it is desirable to use the 3 and 5-G tert-butyl-4-hydroxytoluene which is easy to volatilize with low molecular weight.

[0166] Hereafter, the pattern formation approach of this invention is explained more to a detail. The pattern-formation approach of this invention has the process which forms on a substrate the film which consists of a pattern-formation ingredient, the process which forms micro phase-separation structure into said film, the process which removes one polymer phase from the micro phase-separation structure formed into said film selectively, and the process which etches said substrate by using other polymer phases which remained as a mask, and imprint the pattern of micro phase-separation structure to said substrate.

[0167] This approach is applicable to the magnetic-recording medium of particle distributed process input output equipment, and manufacture of a field emission display. In these applications, since the location of the element in a pattern may not be so exact, this approach is dramatically effective.

[0168] First, the film of a pattern formation ingredient is formed with a spin coating method, a DIP coating method, etc. on a substrate. It anneals at the temperature more than the glass transition temperature of a pattern formation ingredient if needed, and micro phase separation structure is formed into the film. It sets up a little thickly whether membranous thickness is comparable as the magnitude of the domain of the micro phase separation structure which it is going to form. The magnitude of a domain is the diameter of a cylinder with the diameter of an island, and cylinder structure in sea island structure. As for membranous thickness, specifically, it is desirable to set up 0.5 to 2.5 times of the magnitude of a domain and further 0.8 to 1.5 times.

[0169] When the ratio of the value (here, the carbon atomic number of a monomeric unit and N_o are [N] the oxygen atomic number of a monomeric unit for the total atomic number of a monomeric unit and N_c) of $N/(N_c - N_o)$ of each monomeric unit uses the block copolymer which has two polymer chains which are 1.4 or more, or the block copolymer which has a polysilane chain and a carbon system organic polymer chain as a pattern formation ingredient, dry etching of the film is carried out and one polymer phase is selectively removed from micro phase separation structure. For example, in the block

copolymer which has a ring content polymer chain and an acrylic polymer chain, dry etching of the acrylic polymer phase is carried out selectively. Moreover, in the block copolymer which has a polysilane chain and a carbon system organic polymer chain, dry etching of the polysilane phase is carried out selectively.

[0170] When the block copolymer which has the polymer chain of difficulty resolvability to the polymer chain and energy line from which a principal chain is cut by the exposure of an energy line is used as a pattern formation ingredient, after cutting the principal chain of one polymer phase which irradiates an electron ray at the film and constitutes micro phase separation structure, the polymer phase is selectively removed by making it volatilize with heating or carrying out wet etching. For example, if negatives are developed with a developer after irradiating an electron ray at PS-PMMA which carried out micro phase separation, a PMMA phase will be removed selectively.

[0171] When the block copolymer which has a pyrolysis nature polymer chain and a heat-resistant polymer chain (what was converted from the precursor is included) is used as a pattern formation ingredient, by heating the film beyond pyrolysis temperature, the pyrolysis nature polymer phase which constitutes micro phase separation structure is volatilized, and the polymer phase is removed selectively.

[0172] The film can be porosity-ized by these approaches. By using obtained porous membrane as a mask, wet etching is carried out and dry etching or the pattern corresponding to micro phase separation structure is imprinted for a substrate to a substrate.

[0173] By the approach using an energy line, there is an advantage that a mask can be formed by wet etching, without using a dry etching process.

[0174] If a thermal decomposition method is used, a mask can be formed only by heat-treatment. Moreover, since the substrate front face is exposed in the location of the hole of a mask, it becomes that it is very easy to be etched, and the contrast on the front face of a substrate covered with the mask can take greatly. Since not only dry etching but wet etching can be used for etching of a substrate, the selection width of face of a processible substrate ingredient is large. Process cost can also be reduced if wet etching is used.

[0175] By the approach of porosity-izing the conventional film which carried out micro phase separation by the ozonolysis, and forming a mask, an ozonolysis takes time amount. The approach of this invention can be performed in a short time as compared with the conventional approach. Especially, in a thermal decomposition method, it is for what is necessary being just to heat-treat, and a porosity pattern very good in a short time can be formed.

[0176] The example which applies the pattern formation approach mentioned above to manufacture of a magnetic-recording medium is explained. This approach includes the following processes. (a) Apply the block copolymer which consists of two sorts of polymers from which etching resistance differs on a nonmagnetic substrate. (b) Carry out micro phase separation of the block copolymer, and form sea island structure. (c) Carry out dry etching of the polymer phase without dry etching resistance, and carry out dry etching of the nonmagnetic substrate by using as a mask the dry etching-proof polymer phase which remained further. (d) Deposit a magnetic layer on the etching field of a nonmagnetic substrate. (e) Carry out the lift off of the polymer which remained, and the magnetic layer on it. Hereafter, each process is explained more to a detail.

[0177] (a) The block copolymer which consists of two sorts of polymers from which etching resistance differs contains PMMA which is a polymer without PS and dry etching resistance of for example, dry etching-proof nature at 8:2 or about 2:8 rate, and 1.1 or less thing is used [the molecular weight Mw of

PMMA] for 50,000 or less and molecular weight distribution. The solution which dissolved the block copolymer for example, in the cellosolve system solvent is applied with a spin coat etc. on a substrate. [0178] (b) By annealing, carry out micro phase separation of the block copolymer, and form sea island structure. As an example of sea island structure, the structure which the island of PMMA with an average diameter of about 10nm distributed regularly is mentioned to the sea of PS. In this block copolymer, the etch selectivity by reactive ion etching (RIE) which used CF₄ becomes more than PS: PMMA=1:4, and the etching rate of an island is large.

[0179] (c) Among the block copolymers of sea island structure, etching clearance only of the island or the sea of PMMA with a large etching rate is carried out by RIE using CF₄, and the sea or the island which is PS remains by it. Then, a nonmagnetic substrate is etched by using PS phase which remained as a mask, and the hole corresponding to the part of an island or the sea is formed. In addition, the process of (d) may be performed, without etching a nonmagnetic substrate.

[0180] (d) Carry out sputtering of the magnetic material and deposit a magnetic layer on the etching field of a nonmagnetic substrate, and PS Aigami who remains. In addition, a magnetic layer may be deposited after depositing a substrate layer.

[0181] (e) Carry out the lift off of PS phase which remained using the organic solvent, and the magnetic layer on it. Furthermore, the organic substance which remains eventually is removed by ashing etc.

[0182] According to the process of the above (a) - (e), a magnetic layer can be formed in a nonmagnetic substrate and on a nonmagnetic substrate according to the pattern of the sea island structure of a block-copolymer layer. Since the mask formation process is unnecessary at electron beam lithography compared with the approach of producing a mask, this approach of a cheap thing is clear. Moreover, since the medium of two or more sheets can be annealed simultaneously, a high throughput is maintainable.

[0183] The example which applies the another pattern formation approach of this invention to manufacture of a magnetic-recording medium is explained with reference to drawing 4 (A) - (C). By this approach, a metal particle can be arranged without a lift-off process in the specific location of a substrate using a block copolymer and the polymer which wrapped in the metal particle as a pattern formation ingredient.

[0184] First, the solution of the mixture of A-B block polymer and A homopolymer which wrapped in the metal particle is prepared, it applies on a substrate 1, and the film is formed. As A-B block polymer, what has an acrylic polymer chain and an aromatic series system polymer chain, for example is used. Moreover, the polymer which covers a metal particle has as near the molecular structure as A polymer, and with B polymer, if immiscible, things other than A polymer can use it similarly. By annealing the film at the temperature more than glass transition temperature, the micro phase separation structure where the island of A polymer phase 4 exists is formed into the sea of B polymer phase 3. In this process, the metal particle covered with A homopolymer is segregated to A polymer phase 4 which constitutes micro phase separation structure, and the metal particle 5 is located in the core of A polymer phase 4. Thus, the structure where the metal particle has been arranged can be formed in the core of the island-shape polymer phase by which micro phase separation was carried out only by annealing the film of a pattern formation ingredient (drawing 4 (A)). In addition, when the metal particle covered with the A-B block copolymer instead of A homopolymer is used, a metal particle segregates to the interface of A polymer phase and B polymer phase.

[0185] Next, only A polymer phase 4 (acrylic polymer phase in this case) which constitutes micro phase

separation structure is selectively etched by RIE. At this time, the metal particle 5 remains into the formed hole 6, without being etched (drawing 4 (B)).

[0186] Furthermore, if etching is continued by using B polymer phase 3 which remained as a mask, a hole 7 will be formed also in a substrate 1 and the metal particle 5 will remain in the bottom of the hole 7 of a substrate 1. Then, ashing of the B polymer phase 3 which remained by the oxygen plasma is carried out (drawing 4 (C)). If the magnetic substance is deposited by using as a seed the metal particle 5 which exists in the bottom of the hole 7 of a substrate 1, a magnetic-recording medium can be formed.

[0187] By the above-mentioned approach, a metal particle can be arranged without a lift-off process in the specific location of a substrate. In this approach, if a conductor or a semi-conductor is deposited on the metal particle which remained, also when forming the emitter of a field emission display, it can apply.

[0188] In addition, it is desirable to choose the pattern formation ingredient to be used suitably according to an application. In order to form the hole in which the gate electrode of a field emission array is etched into, and an emitter electrode is formed, it is desirable to use the following pattern formation ingredients. This pattern formation ingredient is the block copolymer or graft copolymer which has for example, a ring content polymer chain and an acrylic polymer chain, and, for molecular weight, 50,000 or more and molecular weight distribution (Mw/Mn) are [the ratios of the molecular weight of 1.15 or less, a ring content polymer chain, and an acrylic polymer chain] the things of 75:25-90:10.

[0189] In order to manufacture the magnetic-recording medium of a particle decentralized structure, it is desirable to use the following pattern formation ingredients. This pattern formation ingredient is the block copolymer or graft copolymer containing for example, a ring content polymer chain and an acrylic polymer chain, the molecular weight of an acrylic polymer chain is 100,000 or less, molecular weight distribution (Mw/Mn) are 1.20 or less, and the ratio of the molecular weight of a ring content polymer chain and an acrylic polymer chain is the thing of 75:25-90:10.

[0190] A a small number of phase (acrylic polymer phase in this case) is removed for any pattern formation ingredient by the exposure of dry etching or an energy line. The magnitude of the pattern in micro phase separation structure is uniquely determined with the molecular weight of the polymer of the a small number of phase removed. For this reason, it is desirable to make molecular weight of the polymer of a a small number of phase or less into 100,000. If this condition is fulfilled, a dot pattern with a diameter of 100-200nm can be obtained irrespective of the class of polymer. When it is going to obtain an about 40nm dot pattern, it is desirable to make molecular weight of a a small number of phase about into 30,000. When it is going to obtain an about 15nm dot pattern, it is desirable to make molecular weight of a a small number of phase about into 10000. However, when the molecular weight of a a small number of phase becomes smaller than 3000, there is a possibility that the repulsive force between segments required for micro phase separation may fully be acquired no longer, and may bar clear pattern formation.

[0191] Orientation of the phase separation structure of the pattern formation film can be carried out by electric field. If about 1-10v [/micrometer] electric field are impressed in case phase separation structure is formed into the pattern formation film by annealing, phase separation structure will carry out orientation. For example, in the case of cylinder structure, a cylinder phase carries out orientation along with line of electric force. If an electrical potential difference is impressed to a substrate to the pattern formation film at parallel, orientation of the cylinder phase will be carried out to a substrate at parallel.

A linear pattern can be formed in a substrate if a substrate is etched by using as a mask the pattern formation film which carried out orientation. moreover, the pattern formation film -- if a parallel plate electrode is installed up and down and an electrical potential difference is impressed, orientation of the cylinder phase will be carried out in the direction of thickness. If this pattern formation film is heat-treated and porosity-ized, the high porous membrane of an aspect ratio can be formed in the depth direction. If a substrate is etched by using this porous membrane as a mask, the hole where an aspect ratio is dramatically high can be made in a substrate.

[0192] according to this invention -- a pattern -- a truss -- the substrate which has the high hole of an aspect ratio can also be obtained by using a fur technique, imprinting the pattern of the micro phase separation structure of a pattern formation ingredient on the pattern transfer film, and imprinting to a substrate further.

[0193] On a substrate, pattern transfer carries out the laminating of the pattern transfer film and the pattern formation film one by one, and is carried out. In addition, the lower layer pattern transfer film may be prepared between a substrate and the pattern transfer film. The ingredient of the pattern formation film, the pattern transfer film, and the lower layer pattern transfer film is explained below.

[0194] 1. The block copolymer which has the polymer chain which is two whose dry etching velocity ratios are 1.3 or more as pattern formation film pattern formation film, the block copolymer which has the polymer chain of difficulty resolvability to the polymer chain and energy line from which a principal chain is cut by the exposure of an energy line, or the block copolymer which has a pyrolysis nature polymer chain and a heat-resistant polymer chain (what was converted from the precursor is included) is used. Such a block copolymer is produced by spin coating, DIP coating, etc., and the pattern formation film is formed. The pattern formation film to which orientation of the cylinder phase was carried out at this time, for example, an electric field orientation, may be formed.

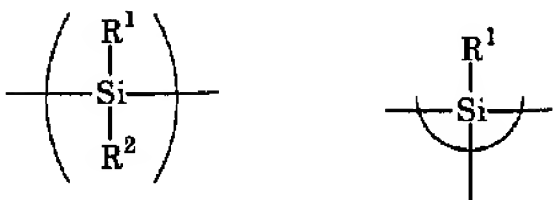
[0195] 2. The pattern transfer film pattern transfer film is a layer by which the pattern which was prepared in the bottom of the pattern formation film, and was formed in the pattern formation film is imprinted. After one polymer phase is selectively removed among the copolymers which constitute the pattern formation film, the pattern transfer film is etched succeedingly. In order to remove selectively one polymer phase in the pattern formation film, according to the above-mentioned pattern formation ingredient, dry etching, electron beam irradiation and wet etching, or a pyrolysis is used.

[0196] Thickness and an etch rate are set up so that etching may complete the pattern transfer film before a phase with high etching resistance is etched among the copolymers which constitute the pattern formation film. Among the polymer chains of the block copolymer which constitutes the pattern formation film, as compared with a polymer chain with a slow dry etching rate, it is desirable that a dry etching velocity ratio is 0.1 or more, as for the pattern transfer film, one or more is more desirable, and, specifically, it is still more desirable [the film] that it is two or more. As pattern transfer film, metals, such as Au, aluminum, and Cr, polysilane, the polymer into which the value of $N/(N_c - N_o)$ is easy to be etched more greatly than 3 are used.

[0197] The polysilane used as pattern transfer film will not be limited especially if the repeat unit shown in a bottom type is contained.

[0198]

[Formula 11]



[0199] Here, R1 and R2 show the alkyl group which is not permuted [the permutation of a carbon number 1-20, or], an aryl group, or an aralkyl radical, respectively.

[0200] Pori (methylphenyl silane), Pori (diphenyl silane), Pori (methyl chloromethyl phenylsilane), etc. are included in the example of polysilane. Moreover, a homopolymer or a copolymer is sufficient as polysilane, and it may have the structure which two or more sorts of polysilane combined mutually through the oxygen atom, the nitrogen atom, the aliphatic series radical, and the aromatic series radical. The organic silicon polymer to which copolymerization of polysilane and the carbon system polymer was carried out may be used. Although especially the molecular weight of polysilane is not limited, the range of $M_w=3000-100000$ is desirable to $M_w=2000-1$ million and a pan. If molecular weight is too small, the spreading nature and etching resistance of the polysilane film will get worse. Moreover, when molecular weight is too small, in case the pattern formation film is applied, the polysilane film dissolves, and there is a possibility that both may cause mixing. On the other hand, if molecular weight is too high, the solubility to the spreading solvent of polysilane will fall.

[0201] In addition, since it is easy to oxidize and an etching property tends to change, as for polysilane, it is desirable to add the antioxidant or photodegradation inhibitor mentioned above. Although especially the addition of these additives is not limited, it is desirable that it is further 0.05 - 2wt% 0.01 - 10wt%. If there are too few additions, the addition effectiveness will not be acquired, but when there are too many additions, there is a possibility that the etching property of polysilane may get worse.

[0202] 3. The selection range of the substrate ingredient which can form the higher pattern which is an aspect ratio (it is not necessary to necessarily prepare), and also can be processed can be made large by preparing the lower layer pattern transfer film lower layer pattern transfer film. As for the etch selectivity of the lower layer pattern transfer film to the pattern transfer film, ten or more are [two or more / five or more] still more preferably desirable, since the lower layer pattern transfer film is etched into a mask in the pattern transfer film with which micro phase separation structure was imprinted more preferably. It is desirable to use the organic polymer film as lower layer pattern transfer film to the pattern formation film which consists of an organic polymer using the inorganic thin film which consists of a metal metallurgy group oxide etc. as pattern transfer film so that big etch selectivity may be obtained. In this case, if the pattern transfer film is used as a mask and the lower layer pattern transfer film is etched by O₂ gas, a very deep hole can be formed. By etching a substrate by using these film as a mask, the deep hole of a high aspect ratio can be prepared in a substrate. In order to obtain a high aspect ratio in the depth direction, it is desirable to etch the lower layer pattern transfer film by anisotropy dry etching. In addition, as long as the etch selectivity of the pattern transfer film and the lower layer pattern transfer film is large enough, since the pattern transfer film may be thin, the pattern transfer film may be etched by isotropic etching, such as wet etching.

[0203] When using the lower layer pattern transfer film, it is desirable to use metallic oxides, such as metals, such as aluminum, Au, Ag, and Pt, or a silica, titanium oxide, and tungstic oxide, as pattern transfer film. Film production nature is good especially and aluminum which can etch both wet etching and dry etching is desirable. Although especially the organic polymer used for the lower layer pattern

transfer film is not limited, polystyrene derivatives, such as polystyrene and polyhydroxy styrene, polyvinyl naphthalene and its derivative, novolak resin, etc. have a desirable polymer with high dry etching resistance to the gas of chlorofluocarbon systems, such as CF₄. It is not necessary to be a block copolymer, and since molecular weight does not need to gather, as for the lower layer pattern transfer film, a radical polymerization method etc. can use industrially the comparatively cheap organic polymer which can be mass-produced.

[0204] How a lower layer, the upper pattern transfer film, and the pattern formation film are formed on a substrate, and a line forms a pattern for etching 3 times is explained to a detail.

[0205] First, the above polymers are formed with a spin coat method, a dip method, etc. as lower layer pattern transfer film on a substrate. As for the thickness of the lower layer pattern transfer film, it is desirable to carry out to the depth of the hole which it is going to imprint, and more than an EQC. On the lower layer pattern transfer film, the film of inorganic substances, such as a metal or SiO₂, is formed as upper pattern transfer film with a vacuum deposition method, plating, etc. As for the thickness of the upper pattern transfer film, it is desirable that it is thinner than the thickness of the pattern formation film formed on it. One of the pattern formation film mentioned above on the upper pattern transfer film is formed. As for the thickness of the pattern formation film, it is desirable that it is almost equivalent to the magnitude of the structure which should be formed. For example, when it is going to obtain sea island structure including an island with a diameter of about 10nm, it is desirable to set thickness to about 10nm.

[0206] As for the dry etching rate of the upper pattern transfer film, it is desirable that it is larger than that of the porosity-ized pattern formation film. As for the upper pattern transfer film, specifically, it is desirable to be etched at an about at least 1.3 times of the pattern formation film and twice [further / more than] as many rate as this. However, when the polymer film is prepared as lower layer pattern transfer film in the bottom of the upper pattern transfer film, it is not necessary to fill the etch selectivity mentioned above. That is, the lower layer pattern transfer film is etched by the oxygen plasma after etching of the upper pattern transfer film. Under the present circumstances, if there is resistance with the upper pattern transfer film expensive to the oxygen plasma, the lower layer pattern transfer film will be easily etched by the oxygen plasma. In this case, as for the dry etching rate of the upper pattern transfer film, as compared with the pattern formation film, about 0.1 are satisfactory.

[0207] After forming each film as mentioned above, it anneals if needed and micro phase separation structure is formed into the pattern formation film. By performing RIE and electron beam irradiation using fluorine system gas, wet etching, or a pyrolysis, one polymer phase is selectively removed among the micro phase separation structures formed into the film, and it leaves other polymer phases. The upper pattern transfer film (for example, metal) is etched, and micro phase separation structure (for example, sea island structure) is imprinted on this film. Next, RIE is performed using the oxygen plasma by using the upper pattern transfer film which remained as a mask, and the lower layer pattern transfer film (for example, polymer) is etched. If Oxygen RIE is performed, since it is not etched but only the lower layer pattern transfer film which consists of an organic polymer is etched, the upper pattern transfer film which consists of a metal can form the structure where an aspect ratio is dramatically high. Ashing of the pattern formation film which can come, simultaneously consists of an organic copolymer is carried out. Fluorine system gas performs RIE again by using the lower layer pattern transfer film which remained as a mask, and a substrate is etched. Consequently, it is nanometer order and a hole with a dramatically high aspect ratio can be formed in a substrate. In the above-mentioned process, although

wet etching may be used instead of RIE, a pattern configuration becomes easy to collapse in the case of a pattern imprint.

[0208] How to manufacture various kinds of porous-structure objects using the pattern formation ingredient of this invention is explained. The manufacture approach of the porous-structure object of this invention has the process which forms the Plastic solid which consists of a pattern formation ingredient containing a block copolymer or a graft copolymer, the process which forms micro phase separation structure into said Plastic solid, and the process which removes one polymer phase from the micro phase separation structure in said Plastic solid selectively, and forms a porous-structure object.

[0209] the micro phase separation structures formed into the bulk Plastic solid of a block copolymer or a graft copolymer are continuous phase structures, such as cylinder structure, lamella structure, and BAIKONTINYUASU structure, -- it is desirable and especially BAIKONTINYUASU structure is desirable. There are gestalten, such as OBDD structure, JIROIDO (Gyroid) structure, T-surface structure, and lamellae catenoid structure, in BAIKONTINYUASU structure.

[0210] When the ratio of the value (here, the carbon atomic number of a monomeric unit and N_o are $[N]$ the oxygen atomic number of a monomeric unit for the total atomic number of a monomeric unit and N_c) of $N/(N_c - N_o)$ of each monomeric unit uses the block copolymer which has two polymer chains which are 1.4 or more, or the block copolymer which has a polysilane chain and a carbon system organic polymer chain as a pattern formation ingredient, dry etching of the film is carried out and one polymer phase is selectively removed from micro phase separation structure.

[0211] When the block copolymer which has the polymer chain of difficulty resolvability to the polymer chain and energy line from which a principal chain is cut by the exposure of an energy line is used as a pattern formation ingredient, after cutting the principal chain of one polymer phase which irradiates an electron ray at the film and constitutes micro phase separation structure, the polymer phase is selectively removed by carrying out wet etching.

[0212] When the block copolymer which has a pyrolysis nature polymer chain and a heat-resistant polymer chain (what was converted from the precursor is included) is used as a pattern formation ingredient, by heating the film beyond pyrolysis temperature, the pyrolysis nature polymer phase which constitutes micro phase separation structure is volatilized, and the polymer phase is removed selectively.

[0213] The approach or thermal decomposition method which performs energy-line exposure and wet etching among these approaches has a simple process, and is desirable at the point that cost can manufacture a comparatively thick porous-structure object low.

[0214] For example, the block copolymer which has the polymer chain of the difficulty resolvability which constitutes a porous-structure object, and the polymer chain removed by an energy-line exposure and etching is used. As an energy line to irradiate, since the permeability to a Plastic solid is high, an electron ray (beta rays), an X-ray, and a gamma ray are desirable. Especially an electron ray has the high selectivity of a decomposition reaction, its decomposition effectiveness is high, and since it can irradiate by low cost, it is the most desirable.

[0215] For the example of the polymer chain of the difficulty resolvability which constitutes a porous-structure object polystyrene; -- polystyrene derivative [, such as poly hydronalium styrene,]; -- novolak resin; -- polyimide; -- acrylonitrile system resin [, such as a copolymer of an acrylonitrile homopolymer, and acrylonitrile and other vinyl polymer,]; -- polyacrylic acid and polymethyl acrylate -- polyacrylic ester [, such as poly trifluoroethyl-alpha-chloro acrylate,]; -- vinylidene-fluoride-resin [, such as a vinylidene fluoride homopolymer and a copolymer of 6 vinylidene fluoride and propylene fluoride,]; --

vinyl chloride system resin; -- vinylidene-chloride system resin; -- aromatic ketone resin [, such as a polyether ketone and a polyether ether ketone,]; -- polysulfone; -- polyether sulphone is contained. Especially, acrylonitrile system resin and vinylidene fluoride resin are desirable in respect of endurance. [0216] Poly OREFEN sulfone; poly methyl isopropenyl ketones, such as polymethacrylic-acid-ester; poly methacrylamide; polybutene-1-sulfones, such as polyolefine; Pori alpha-methyl-styrene; polymethacrylic acid, such as polypropylene and a polyisobutylene, polymethylmethacrylate, and poly trichloroethyl methacrylate, polystyrene sulfone, and Pori 2-butylene sulfone, etc. are mentioned as the example of the polymer chain which a principal chain is cut by the exposure of an energy line and removed. Poly hexafluoro butyl methacrylate and poly tetrafluoro propyl methacrylate which introduced the fluorine into polymethacrylic acid ester especially; the poly trifluoroethyl-alpha-chloro acrylate which permuted the methyl group of the alpha position of polymethacrylic acid ester with chlorine is desirable.

[0217] When using the approach of irradiating an electron ray, especially the thing for which vinylidene fluoride resin, such as a polymer which has double bonds, such as 1 to which crosslinking reaction advances by electron beam irradiation, and 2-polybutadiene, as a polymer chain which constitutes a porous-structure object, and a copolymer with poly norbornene or the derivative of polycyclohexane, and 6 vinylidene fluoride and propylene fluoride, is used is desirable.

[0218] The various block copolymers mentioned already can be used as a block copolymer which has a pyrolysis nature polymer chain and a heat-resistant polymer chain. Moreover, after forming the porous-structure object which consists of a polymer, this can be calcinated and carbon-ized and the porosity carbon structure can also be manufactured.

[0219] The manufactured porous-structure object is applicable to various applications. As a concrete application, there are filters, such as a separator of an electrochemistry cel and a hollow filament filter, super-thin fiber, porosity fiber, etc.

[0220] A porous-structure object is formed from the Plastic solid of the pattern formation ingredient which contains a block copolymer by approach which was mentioned above, and mineral matter is filled up with the manufacture approach of other porous-structure objects of this invention into the hole of a porous-structure object. This approach is an approach of manufacturing the structure of mineral matter by using as mold the hole which imprinted the micro phase separation structure of a block copolymer or a graft copolymer.

[0221] For example, a Plastic solid is formed by the cast method or the melt method using the pattern formation ingredient containing the block copolymer which has a pyrolysis nature polymer chain and a heat-resistant polymer chain. Next, micro phase separation structure is formed into a Plastic solid by giving annealing if needed. Then, by heating beyond the pyrolysis temperature of a pyrolysis nature polymer phase, a pyrolysis nature polymer phase is removed selectively and the porous-structure object holding the gestalt of micro phase separation structure is formed. The hole of this porous-structure object is filled up with carbon ingredients, such as inorganic compounds, such as a metal and a metallic oxide, and a diamond, etc. by plating or CVD. Then, O₂ ashing etc. removes a heat-resistant polymer phase if needed, and the structure of mineral matter is formed. Furthermore, an imprint process may be repeated by using the structure of the formed mineral matter as mold, and the structure of other organic substances or mineral matter may be formed. Since especially the porous-structure object that consists of a heat-resistant polymer phase is easily removable by approaches, such as O₂ ashing, on a pile to liftings, such as heat deformation, it is excellent.

[0222] Mineral matter is filled up with this approach into the hole of a porous-structure object by plating or CVD. For this reason, it is desirable that opening exists in the front face of a porous-structure object, and continuation pore exists in the porosity structure. As micro phase separation structure which can form such a hole, cylinder structure, BAIKONTINYUASU structure, or lamella structure is desirable. Especially cylinder structure and BAIKONTINYUASU structure are excellent in order to tend to hold the configuration of a hole in a porosity Plastic solid. Among BAIKONTINYUASU structures, especially since OBDD structure and JIROIDO (Gyroid) structure can **** a metal easily, they are desirable.

[0223] When a porous-structure object is the thin film which has thickness comparable as the magnitude of the domain of micro phase separation structure, sea island structure may be formed. If the porous-structure object of sea island structure is used as mold, the dot-like pattern of mineral matter can be formed. For example, the porous membrane which shows sea island structure is formed on conductive substrates, such as a metal. At this time, a conductive substrate is exposed at the pars basilaris ossis occipitalis of a hole. When a substrate is not exposed, a substrate is exposed by etching porous membrane lightly with the oxygen plasma. If it energizes to a conductive substrate and electrolysis plating is performed, a dot-like metal pattern can be formed.

[0224] Moreover, on the glass substrate of a hydrophilic property, the porous membrane which shows sea island structure is formed, and a glass front face is exposed at the pars basilaris ossis occipitalis of a hole. Then, a dot-like metal pattern can be formed by adding a catalyst, performing nonelectrolytic plating and depositing a metal from a hole pars basilaris ossis occipitalis.

[0225] In order to fill up a porous-structure object with a metal, an inorganic compound, and carbon, gaseous-phase processes, such as liquid phase processes, such as plating, and CVD, are used.

[0226] In case it is filled up with a metal, electrolysis plating or nonelectrolytic plating is usually used. Electrolysis plating is carried out to a porous-structure object by attaching an electrode. For example, the pattern formation film is formed and porosity-ized on an electrode. A metal is deposited in a porosity Plastic solid by being immersed in a plating bath and energizing this electrode to an electrode. Under the present circumstances, it is desirable to carry out plasma treatment etc. and to carry out hydrophilization processing of the internal surface of a hole so that plating liquid may tend to permeate the interior of hole of a porous-structure object.

[0227] After filling up a porous-structure object, the precursor, for example, the organometallic compound, of a metal or an inorganic compound, a precursor may be changed into a metal or an inorganic compound, while calcinating and volatilizing porous structure. An organic metal salt, silsesquioxane, etc. are used as a metaled precursor. As the restoration approach of these precursors, an electrodeposition process, a spin coating method, vacuum deposition, the sputtering method, an impregnation method, etc. are used.

[0228] Also when manufacturing a porous-structure object, orientation of the phase separation structure of the Plastic solid which consists of a pattern formation ingredient may be carried out by electric field the same with having explained in relation to the superficial pattern formation approach. For example, if the thin film of a pattern formation ingredient is formed on a substrate and an electrical potential difference is impressed to a substrate at parallel, orientation of the cylinder phase will be carried out to a substrate at parallel. Then, if dry etching or a pyrolysis removes a cylinder phase, for example, a substrate front face will be exposed. By depositing a metal on the exposed substrate front face by plating or CVD, a linear metal pattern can be formed, for example, it can use as minute metal wiring.

[0229] For example, on insulator wafers, such as silicon nitride, about 5 micrometers of two electrodes are detached, and they are formed. a wafer top -- PS-PMMA -- a jib -- the spin coat of the PGMEA solution of a lock copolymer is carried out, and a thin film with a thickness of 10nm - about 1 micrometer is formed. Annealing is performed at 230 degrees C for 40 hours, impressing the electrical potential difference of 10V to inter-electrode [two]. during this period -- a jib -- a lock copolymer starts micro phase separation and the cylinder structure which carried out orientation vertically to the electrode is formed. a jib -- reactive ion etching or an energy-line exposure removes the PMMA phase of a lock copolymer. Consequently, the pattern of nanometer order is formed at right angles to an electrode. If this pattern is used as mold and a metal is embedded by electrolytic plating or the spatter, super-thin metal wiring can be formed.

[0230] the pattern formation film -- if a parallel plate electrode is installed up and down and an electrical potential difference is impressed, a cylinder phase will carry out orientation in the direction of thickness. If this cylinder phase is removed, the long and slender hole where an aspect ratio is high can form the porous membrane which carried out orientation in the direction of thickness. The thin line of a metal with a diameter of about 10-100nm can form Mt. Tsurugi-like the pattern or the structure which carried out orientation at right angles to an electrode by being immersed in plating liquid, after removing electrode of one of the two, energizing to the remaining electrodes, and performing electrolysis plating. On the substrate to which the palladium used as a plating nucleus etc. was made to adhere, porous membrane may be formed by the same actuation as the above, and it may be filled up with a metal in a hole with nonelectrolytic plating. Under the present circumstances, if porous membrane is made to swell moderately with a solvent, the diameter of a hole of porous membrane can be made to reduce. Mt. Tsurugi-like the pattern or the structure to which mold, then the very detailed metal thin line whose diameter is about several nm carried out orientation of the porous membrane which has the reduced hole at right angles to an electrode can be formed. A metallic oxide, the thin line of various ceramics, etc. can be formed by the same approach. This structure can be used good as an emitter of a field emission display (FED). It is desirable to form a metal thin line by gold, chromium, iridium, etc. for the application of an emitter, and iridium is especially desirable from points, such as thermal resistance. When forming the emitter of FED, the thick thing of the thickness of porous membrane is desirable, and 1.5 or more times of the average die length of metal wiring and more than twice [further] are more desirable than the die length of metal wiring to form. This is because it becomes difficult to form the emitter of the Mt. Tsurugi structure, when a metal deposits not only on the inside of a hole but on a porous membrane front face. In order to acquire a good field emission property, as for the aspect ratio (the die length/diameter of a metal thin line) of an emitter, it is desirable that it is 10 or more and further 50 or more. For example, when it is going to form the emitter of the diameter of 3nm, and an aspect ratio 10, as for the thickness of porous membrane, it is desirable that it is 45nm or more.

[0231] Since it will become the cause of the generation of gas for the application of the emitter of FED if porous membrane remains, it is desirable to remove porous membrane by O₂ ashing etc. However, since the Mt. Tsurugi structure can be held when the polymer chain which constitutes porous membrane is changed into mineral matter with little generation of gas like poly silsesquioxane, it is desirable to leave porous membrane.

[0232] The metal thin line produced as mentioned above may once be removed from an electrode, it may paste up on the electrode which prepared this independently, and you may use as an emitter. In this case, since an emitter can be formed only at an adhesion process, a production process is simplified.

However, since orientation of the metal thin line is not carried out in many cases, field emission effectiveness falls.

[0233] When using what has the polymer chain with which a principal chain is cut by electron beam irradiation as a block copolymer, and the polymer chain of difficulty resolvability, the combination of the various polymer chains mentioned above can be applied. however, the jib which has the polymer chain of the resolvability chosen from Pori (meta) acrylic ester, such as polymethylmethacrylate, polymethyl acrylate, poly trifluoroethyl- α -chloro acrylate, and poly trichloroethyl methacrylate, and the polymer chain of the difficulty resolvability chosen from polystyrene, polyhydroxy styrene, polyvinyl naphthalene, and its derivative from a viewpoint of an orientation property and etching contrast -- a lock copolymer is desirable.

[0234] In order to form the cylinder structure which carried out orientation to altitude, it is desirable to set the molecular weight ratio of a difficulty resolvability polymer and a resolvability polymer to 75:25-67:34 in the range of 34:67-25:75. Cylinders may unite in 67:34-34:67. It becomes difficult to acquire the cylinder structure which continued when the presentation inclined from 75:25 or 25:75.

[0235] Spacing of a pattern can be set up in the range from about 10nm to about 1 micrometer depending on the molecular weight of a block copolymer. In obtaining the pattern of the size whose molecular weight is about 10000 and about 100nm when obtaining a pattern with a size of about 10nm, it uses the block copolymer whose molecular weight is about 100,000. If molecular weight is less than 3000, it will be hard coming to generate micro phase separation, and when 1 million is exceeded, there is a possibility that the regularity of phase separation structure may be spoiled.

[0236] The case where the porous-structure object of this invention is applied to electrochemistry cels, such as a lithium secondary battery and an electrochromic element, is explained. The conceptual diagram of an electrochemistry cel is shown in drawing 5 . This electrochemistry cel has the structure which formed the separator 73 with which impregnation of the electrolyte was carried out between the positive electrodes 71 and negative electrodes 72 which were equipped with the charge collector, respectively.

[0237] In the electrochemistry cel of this invention, what consists of a porous-structure object formed by removing one polymer phase selectively among the block copolymers which have micro phase separation structure is used, for example as a separator 73. A separator can be manufactured as follows using the pattern formation ingredient containing the block copolymer which has the polymer chain disassembled for example, by energy-line exposure, and the polymer chain of difficulty resolvability. First, micro phase separation of the sheet of a pattern formation ingredient is formed and carried out. An energy line is irradiated and the principal chain of one polymer phase is disassembled into this sheet. Next, on both sides of a separator sheet, it is stuck by pressure with a hotpress etc. according to a roll two roll process between a negative electrode and a positive electrode. A solvent washes the layered product of the electrode stuck by pressure and a separator sheet, the polymer phase which the principal chain decomposed is removed, and a separator sheet is porosity-ized. Under the present circumstances, whether it decompresses and by heating, the polymer phase which the principal chain decomposed is volatilized and may be removed. After fully drying this layered product, it is immersed in **** of the electrolytic solution containing a supporting electrolyte etc., and impregnation of the electrolytic solution is carried out. It pulls out to the obtained layered product, the lead wire of business etc. is closed with the laminate film of installation and aluminum etc., and an electrochemistry cel is manufactured.

[0238] If acceleration voltage of an electron ray is made high enough, a separator sheet will be irradiated

with the electron ray which penetrated the charge collector which consists of a metal mesh, and the electrode active material. For this reason, after sticking an electrode and a separator by pressure, an electron ray can be irradiated and the polymer principal chain of a separator can also be disassembled. Since possibility of this approach that phase separation structure will be destroyed by sticking by pressure decreases, it is desirable.

[0239] When two electrodes and separators are made to stick by pressure, in order to hold inter-electrode spacing, it is desirable to mix the spacer which becomes a pattern formation ingredient from metallic-oxide particles (silica particle etc.). As for the particle size of a metallic-oxide particle, it is desirable that it is about 20 - 90% of inter-electrode spacing.

[0240] In order to make it easy to permeate to a separator, as a penetrant remover and an electrolytic solution are shown in drawing 6, it is desirable to have the structure or porous structure in which the positive electrode 71 and the negative electrode 72 became intricate like the floc of a particle. In this case, the hole of these electrodes will be intruded the separator 73 which consists of a porous-structure object. The electrode of the complicated structure is producible by mixing an electrode active material with the binder which consists of a pattern formation ingredient, and applying to a charge collector. If such an electrode is used, a liquid spill can be prevented while preventing buildup of contact resistance with an electrolytic solution.

[0241] As for the porous-structure object which constitutes a separator, it is desirable to have the structure which the domain with a radius of gyration of 50 micrometers or less which the unit cell with a radius of gyration of 10-500nm arranged periodically condensed. Since the diameter of a hole is nm order, the holdout of an electrolytic solution is hard to improve such a separator a liquid spill, and since there are few structural traps (hole of the dead end etc.), it is excellent also in ion conductivity. The porous-structure object which has the continuation hole where BAIKONTINYUASU structure was imprinted especially is desirable. Also among BAIKONTINYUASU structures, since the trap of the ion is hard to be carried out, ionic conductivity is high, and since it excels also in film reinforcement, OBDD structure and especially JIROIDO structure are desirable. Although especially the diameter of a hole is not limited, 5-200nm and further 10-100nm are desirable. Ionic conduction will be checked if the diameter of a hole is too small. On the contrary, if the diameter of a hole is too large, the maintenance ability of an electrolytic solution will fall.

[0242] What dissolved mineral salt or organic salt in water or a polar solvent is sufficient as the electrolytic solution by which impregnation is carried out to a separator, and ordinary temperature mold fused salt is sufficient as it. In the case of a rechargeable lithium-ion battery, as an electrolytic solution, what dissolved lithium salt in a polar solvent or ordinary temperature mold fused salt is used. As lithium salt, LiPF_6 , LiBF_4 , LiClO_4 , LiSCN , $\text{Li}_2\text{B}_{10}\text{Cl}_{10}$, LiCF_3CO_2 , lithium triflate, etc. are used. As a polar solvent, ether system solvents, such as sulfolane system solvent; 1, such as lactone system solvent; sulfolanes, such as carbonate system solvent; gamma-butyrolactone, such as ethylene carbonate, propylene carbonate, and diethyl carbonate, and 3-methyl sulfolane, 2-dimethoxyethane, and a methyl jig lime, etc. are used. As ordinary temperature mold fused salt, pyridinium salt, such as imidazolium salts, such as 1-methyl-3-ethyl imidazolium triflate, and N-butyl pyridinium triflate, is used.

[0243] As a negative electrode, what applied the mixture of negative-electrode active materials (a graphite, hard carbon, etc.), conductive graphite, and a binder polymer (preferably pattern formation ingredient) to a copper mesh is used. As a positive electrode, what applied the mixture of positive active material (cobalt acid lithium etc.), conductive graphite, and a binder polymer (preferably pattern

formation ingredient) to an aluminum mesh is used.

[0244] The electrode may consist of a porous-structure object formed by removing one polymer phase selectively among the block copolymers which have micro phase separation structure in the electrochemistry cell of this invention.

[0245] Such a porous electrode can form micro phase separation structure into the Plastic solid which consists of a block copolymer which has for example, a pyrolysis nature polymer chain and a heat-resistant polymer chain, and can form it by forming and porosity-izing a hole by pyrolyzing a pyrolysis nature polymer phase and volatilizing it. The approach of irradiating the electron ray other than a pyrolysis and carrying out decomposition clearance of the specific polymer phase as an approach of porosity-izing a Plastic solid, how dry etching removes a specific polymer phase can be used.

[0246] It is desirable to use a carbon precursor polymer for a heat-resistant polymer phase, and to form a porosity carbon electrode by calcinating the porosity-ized heat-resistant polymer phase especially. A polyacrylonitrile, the poly methacrylonitrile, a polyimide derivative, the poly aniline derivative, a polypyrrole derivative, the poly thiophene derivative, a poly para-phenylene vinylene derivative, the poly cyclohexadiene derivative, etc. are mentioned as the example of a carbon precursor polymer.

[0247] The Plastic solid of the block copolymer which has a carbon precursor polymer and a pyrolysis nature polymer is annealed, and micro phase separation structure is formed. A pyrolysis nature polymer phase is decomposed thermally, it removes and the porous-structure object which consists of a carbon precursor polymer which remained is formed. If this porous-structure object is calcinated, the porosity carbon electrode by which micro phase separation structure was imprinted can be obtained. When micro phase separation structures are cylinder structure, lamella structure, and BAIKONTINYUASU structure, the porosity carbon electrode containing continuation pore is obtained. Such a porosity carbon electrode is used suitable for the carbon negative electrode of a rechargeable lithium-ion battery, the electrode for fuel cells, the electrode for electric double layer capacitors, etc. Especially the porosity carbon electrode holding BAIKONTINYUASU structure is excellent in respect of an interfacial area or gestalt holdout. Also among BAIKONTINYUASU structures, OBDD structure or JIROIDO (Gyroid) structure is desirable.

[0248] The porous-structure object with which micro phase separation structure was imprinted may be formed using the mixture of a pyrolysis nature polymer chain, the block copolymer which has a polymer chain with high compatibility to a carbon precursor, and a carbon precursor. It is desirable to irradiate energy lines, such as an electron ray, at this porous-structure object, and to make a carbon precursor polymer chain construct a bridge. In this case, micro phase separation structure stops being able to collapse, when a porous-structure object is calcinated easily. Moreover, a bridge may be constructed in oxidation by heat-treating in air.

[0249] In the case of the negative electrode for rechargeable lithium-ion batteries, in the case of 500-1500 degrees C, the electrode for fuel cells, or the electrode for electric double layer capacitors, the burning temperature of a porosity structure object is 800-3000 degrees C. In order to raise the conductivity of a porous electrode, it is desirable to calcinate at 2000-3000 degrees C, and to advance graphite-ization.

[0250] A porosity carbon electrode is also producible from the block copolymer which consists of a carbon precursor polymer chain and a polymer chain which forms SiO allied substances by baking. The polymer chain which has siloxane clusters, such as POSS (Polyhedral Oligomeric Silsesquioxane: polysiloxane T8 cube), etc. is mentioned to polysiloxanes, silsesquioxane, a side chain, or principal

chains, such as a polysiloxane which has an alkoxyl group as a polymer chain which forms SiO allied substances in side chains, such as polysilane which has a Si-H radical and an alkoxyl group in a side chain, and a poly dialkoxy siloxane.

[0251] Baking of such a porosity carbon formation ingredient forms the nano composite of the carbon phase and SiO allied-substances phase with which micro phase separation structure was held. The porosity carbon used as a carbon electrode can be obtained by an acid, alkali treatment, etc. carrying out this nano composite, and carrying out decomposition clearance of the SiO phase selectively. By this formation approach, it can prevent that a nano hole collapses according to the heat deformation under baking.

[0252] In this way, the carbon electrode which has the formed regular nano hole is good, and since the circumference of liquid is good, the permeability of an electrolytic solution can use it good as a carbon electrode of electrochemistry cels, such as a rechargeable lithium-ion battery, an electric double layer capacitor, and a fuel cell. Moreover, since the aperture of a hole is uniform and detailed, even if it makes thickness of an electrode thin, local defect structures, such as a big hole, do not arise. For this reason, it is advantageous to thin-shape-izing of a fuel cell etc.

[0253] In order to produce the porosity carbon electrode which has BAIKONTINYUASU structures, such as OBDD structure or JIROIDO (Gyroid) structure, the volume fraction of one polymer phase in a block copolymer is more preferably made into 60 - 70% of range still more preferably 55 to 75% 45 to 75% 20 to 80%. It is desirable to set up the volume fraction of one polymer phase to 62 - 67% especially in the case of OBDD structure. As for OTDD structure, the 3rd continuous phase is formed in the interface of OBDD structure. OTDD structure is formed from the triblock copolymer which consists of three sorts of polymer chains. When forming OTDD structure, the volume fraction of the 3rd phase is preferably set up to 45 - 55% 40 to 70%. simultaneous -- the volume fraction of the volume fraction/B phase of an A phase -- 0.7-1.3 -- desirable -- 0.9-1.1 -- it is more preferably made 1.

[0254] The porosity carbon electrode produced from the block copolymer which has micro phase separation structure has a different three-dimensional network from the porous structure which sintered the conventional particle and was produced. The three-dimensional network produced from micro phase separation structure has a correlation distance in all of the radius of gyration of the cross section of a micro domain $2\sqrt{3}$ times and 4 times as many as this that are constituted. A correlation distance can be measured by for example, X-ray-small-angle-scattering measurement, neutron scattering measurement, light-scattering measurement, etc. The primary dispersion peak between micro domains appears in a radius of gyration twice the location of the cross section of a three-dimensional structure object. In being the three-dimensional network which the conventional particle sintered compact shows, the high order dispersion peak between particles appears in the location of $\sqrt{2}$ and $\sqrt{3}$ to the twice of the radius of gyration of a cross section. On the other hand, in the case of the three-dimensional network of this invention, a dispersion peak high order in the location of 2 appears as $\sqrt{3}$.

[0255] As compared with the three-dimensional network which the conventional particle sintered compact shows, the three-dimensional network produced from micro phase separation structure is regular, and there are few structure defects. When the porous electrode in which such a regular three-dimensional network is shown is used as a rechargeable battery or a capacitor, the outstanding charge-and-discharge property and the outstanding repeat property are acquired. Moreover, also when it uses for a fuel cell, good output characteristics can be obtained. In addition, by changing the molecular weight of a block copolymer or a graft copolymer, the diameter of a hole of a porosity Plastic solid can be

controlled freely, and it becomes possible to produce the porous electrode according to the object.

[0256] If a porous-structure object is constituted from a polymer of hole conductivity, such as the poly aniline, poly para-phenylene, the poly thiophene, and polypyrrole, or electronic conduction nature, it can use as an electrode of electrochemistry components, such as an electrochromic element. These can be used also as electrodes, such as a rechargeable lithium-ion battery, an electric double layer capacitor, and a fuel cell.

[0257] The example to which a direct methanol mold carries out the fuel cell of the porosity carbon electrode of this invention is explained. In the fuel cell of a direct methanol mold, the carbon electrode of three layer systems which consist of a methanol osmosis layer, a methanol evaporation layer, and a catalyst bed is used, and, moreover, the optimal diameters of a hole differ by the carbon electrode of each class. It was difficult to form the carbon electrode of the multilayer structure from which the diameter of a hole was controlled by each class by the precision by the conventional carbon cross or the carbon particle spreading film. On the other hand, the diameter of a hole is controllable by the porosity carbon electrode formed from the block copolymer which has a pyrolysis nature polymer and a carbon precursor polymer to a precision by adjusting the molecular weight of a polymer, as mentioned already. Therefore, the carbon electrode of the multilayer structure from which the diameter of a hole differs, respectively can also be formed easily. Moreover, since it is hard to produce the defect of a very homogeneous and big hole etc., the hole in such a carbon electrode can be thin-film-ized, as a result it can thin-shape-ize the whole cel.

[0258] The conceptual diagram of a direct methanol mold fuel cell is shown in drawing 7 . As shown in drawing 7 , the anode (fuel gas) side has multilayer structure which consists of the anode catalyst electrode 11, the porous fuel evaporation layer 12, and the porous fuel osmosis layer 13, respectively, the laminating of the porous cathode catalyst electrode 14 and the porous water retention gas channel 15 is carried out, and the electrolyte membrane 16 which consists of a proton conductor between the anode catalyst electrode 11 and the cathode catalyst electrode 14 is inserted by the cathode (liquid fuel) side, respectively.

[0259] As for the diameter of a hole of the outermost fuel osmosis layer 11 and the water retention gas channel 15, it is desirable to set it as 0.1 micrometers - 10 micrometers. When the diameter of a hole is too small, permeability and permeability are inferior, and-izing cannot be carried out [thin film] if too large. As for the diameter of a hole of 50nm - 200nm, the anode catalyst electrode 11, and the cathode catalyst electrode 14, it is [the diameter of a hole of the fuel evaporation layer 12] desirable to set it as 10-100nm. If all have a too large diameter of a hole, the fuel of a liquid condition will become easy to sink in, and if too small, the permeability of fuel gas will be spoiled. As for a void content, it is desirable that they are 60% or more and 70 more% or more in any layer. As for the thickness of the fuel evaporation layer 12, the anode catalyst electrode 11, and the cathode catalyst electrode 14, it is desirable to set it as 1-10 micrometers. If thickness is too thin, the crossover of fuel gas etc. will become large and effectiveness will fall. If thickness is too thick, the mass transfer in a cel will be checked and a big output current consistency will not be obtained. The fluorine-containing polymer and polybenzimidazole which have the usual sulfonic group, a metallic oxide, etc. are used for an electrolyte membrane 16.

[0260] Pt particle etc. makes a cathode catalyst electrode support noble-metals particles, such as Ru particle, to an anode catalyst electrode. Such a particle support porous electrode is producible as follows. For example, after mixing the salt of noble metals, a complex, etc. to a block copolymer and forming micro phase separation structure, a noble-metals particle is made to generate by making reducing agents,

such as formalin, act, in case it porosity-izes, or calcinating under hydrogen or an inert gas ambient atmosphere etc.

[0261] Moreover, you may porosity-size, after forming and having micro phase separation structure of the film which consists of mixture of the A-B block copolymer which wrapped in the metal particle, and an A-B block copolymer. When micro phase separation structure is formed, the interface of A polymer phase which forms micro phase separation structure, and B polymer phase can be made to segregate the metal particle covered with the polymer by this approach. If this structure is porosity-sized, a noble-metals particle can be made unevenly distributed in the front face of the polymer phase which remained. Such a catalyst electrode has a large specific surface area, and since the consistency of a catalyst is high and fixed, it can demonstrate high catalyst ability.

[0262] In this invention, the porosity carbon structure can be manufactured also by the approach shown below. This approach has the process which stiffens the precursor of the thermosetting resin in the process which mixes the precursor, the surfactant, the water, and the oil of thermosetting resin, and prepares a micro emulsion, and the colloidal particle distributed in the micro emulsion, the process which removes a surfactant, water, and an oil from a colloidal particle, and forms the porous-structure object of a thermosetting resin hardened material, and the process which carbon-izes a porous-structure object and forms the porosity carbon structure. By this approach, the porosity carbon structure including the hole arranged regularly is formed by using as mold phase separation structure formed by the surfactant.

[0263] As a precursor (carbon precursor) of thermosetting resin, a phenol derivative, a resorcinol derivative, furfuryl alcohol, etc. are used. Cross linking agents, such as a titanium trichloride and a boric acid, may be added if needed. As an oil, hydrophobic solvents, such as an isooctane, a hexane, and the petroleum ether, are used.

[0264] For the example of a surfactant At the end like the polyoxyethylene lauryl ether, The block copolymer or graft copolymer which consists of a hydrophilic polymer chain like a block copolymer and the hydrophobic polymer chain of polypropylene oxide and polyethylene oxide; a long-chain alkyl group At the long-chain alkyl chain ends, such as sodium dodecylbenzenesulfonate, Introduced polyethylene oxide; A sulfonate, The anionic surface active agent which introduced phosphate, carboxylate, etc.; Cetyl trimethylammonium chloride, Cationic surfactants, such as cetyldimethyl benzylammonium chloride, long-chain ammonium salt like a cetyl pyridinium star's picture, long-chain pyridinium salt, and a long-chain imidazolium salt; a fluorochemical surfactant etc. is contained.

[0265] In the colloidal particle distributed in the micro emulsion, the phase separation structure of the precursor of thermosetting resin and a surfactant is formed. This phase separation structure has dozens of nm - dozens of micrometers and comparatively big size, and can form the structures or these composite constructions of the shape of the shape of the shape of a dot, and lamellae, the shape of a cylinder, and a three-dimensions mesh. Therefore, if the precursor of the thermosetting resin in a colloidal particle is stiffened, a surfactant, water, and an oil are removed from a colloidal particle, the porous-structure object of a thermosetting resin hardened material is formed and a porous-structure object is carbon-ized, the porosity carbon structure which has a comparatively big hole can be manufactured.

[0266] Moreover, if the comparatively big phase separation structure formed using a surface active agent and the micro phase separation structure of SABUNANOMETA extent mentioned above are combined, the porosity carbon structure by which structure was controlled in the range from SABUNANOMETA

to dozens of micrometers hierarchical can be formed. A several micrometers hole is typically formed in a dozens of micrometers spherical particle, and the porosity carbon structure which has a hole dozens of nm or less further is obtained. When such the porosity carbon structure is applied to a rechargeable lithium-ion battery or an electric double layer capacitor, the nano hole of SABUNANOMETA functions as the occlusion site of a lithium, or an adsorption site of ion, and the hole of the size beyond it has the function which an electrolytic solution is made to permeate good. Therefore, a repeat property, an output current consistency, etc. of charge and discharge can be raised.

[0267] In the above-mentioned approach, while using a carbon precursor as a surface active agent, metallic-oxide gel can be added, a micro emulsion can be prepared, and the complex which forms a surface active agent and the complex of metallic-oxide gel, calcinates this complex, and consists of carbon and metallic-oxide gel can also be formed by removing a solvent. This approach has the advantage that the nano hole of carbon is held good by metallic-oxide gel. An acid or alkali may remove metallic-oxide gel if needed.

[0268] if the low-molecular surfactant which has the hydrophobic group which consists of a long-chain alkyl group as a surfactant in the above-mentioned approach is used -- SABUNANOMETA- the cylinder-like nano hole which had complete set of about several nm aperture can manufacture the porosity carbon structure arranged in the shape of a honeycomb. As for the average aperture of a hole, it is desirable that they are 0.1-10nm and further 0.3-5nm. The anionic surface active agent which introduced a sulfonate, phosphate, carboxylate, etc. into the example of a low-molecular surface active agent at the end of long-chain alkyl chains, such as sodium dodecylbenzenesulfonate; cationic surface active agents, such as long-chain ammonium salt, such as cetyl trimethylammonium chloride, cetyldimethyl benzylammonium chloride, and a cetyl pyridinium star's picture, long-chain pyridinium salt, and a long-chain imidazolium salt, etc. are contained. When honeycomb-like porosity carbon is used as a carbon negative electrode of a rechargeable lithium-ion battery, since occlusion of the lithium is efficiently carried out to a nano hole, high capacity-ization can be realized. When using honeycomb-like porosity carbon as a carbon electrode of an electric double layer capacitor, capacity can be increased by forming the diameter of a nano hole to the same extent as an electrolytic ionic radius. The occlusion ability of gas, such as hydrogen, of honeycomb-like porosity carbon is also high.

[0269] In the above-mentioned approach, if what has two or more long-chain alkyl groups as a surfactant is used, the fibrous or needlelike carbon structure is producible. Such the carbon structure can be used as a filler for a gas occlusion ingredient, addition of conductivity, or a consolidation etc. Needlelike carbon can be used suitable for the emitter of FED.

[0270] In the above-mentioned approach, if a perylene derivative is used as a carbon precursor, needlelike carbon or honeycomb-like porosity carbon is producible. 9, 10-2 permutation perylene imide, etc. which introduced into the end polyether radicals, such as a long-chain alkyl group which has hydrophilic radicals, such as an ionicity radical or hydroxyl, a carboxyl group, and a sulfonic group, or an oligo ethylene oxide radical, are contained in the example of a perylene derivative. If a perylene derivative is used, the structure where the column which a perylene frame forms, and the column of substituents, such as a long-chain alkyl group and a polyether radical, have been arranged by turns will be formed. If this structure is calcinated, the column of a substituent will volatilize selectively and needlelike carbon or honeycomb-like porosity carbon will be obtained. Metallic-oxide sols, such as a silica sol, may be made to live together by this approach. When forming the nano structure of a carbon precursor under existence of a surface active agent into the liquid phase, since nano structure will not be

destroyed during desiccation if supercritical drying is performed, it is desirable.

[0271] The case where the porous-structure object of this invention is applied to the precision filter of the shape of the shape of a sheet and a hollow filament is explained. Such a filter can be manufactured as follows, for example. First, a sheet or a hollow filament is produced with the melting extrusion method using the cast method or a mouthpiece using the pattern formation ingredient which consists of a block copolymer which has the polymer chain disassembled by energy-line exposure. On the front face of the tube which consists of a homopolymer decomposed by energy-line exposure, DIP coating of the pattern formation ingredient may be carried out. Then, phase separation structure is formed into the film by annealing if needed. As for this phase separation structure, what has continuous phase structures, such as cylinder structure and BAIKONTINYUASU structure, is desirable, and it is desirable. [of the BAIKONTINYUASU structure excellent in especially film reinforcement] There are OBDD structure, JIROIDO structure, T-surface structure, lamellae catenoid structure, etc. as BAIKONTINYUASU structure. The small OBDD structure of flow resistance and especially JIROIDO structure are desirable. Thus, an electron ray is irradiated and one polymer phase of phase separation structure is decomposed into the sheet or the hollow filament in which phase separation structure was formed. Then, a sheet or a hollow filament is etched and the filter of the shape of the shape of a sheet and a hollow filament is manufactured.

[0272] As for the porous-structure object which constitutes the filter formed from the pattern formation ingredient of this invention, it is desirable to have the structure which the domain with a radius of gyration of 50 micrometers or less which has the periodic porous structure which consists of a unit cell with a radius of gyration of 10-500nm condensed. the inside of periodic porous structure -- even when -- what has the continuation hole of BAIKONTINYUASU phase separation structure where the plane 1 was removed at least is desirable, and especially the porous-structure object of OBDD structure or JIROIDO structure from which the plane 1 was removed at least is desirable. Although especially the diameter of a hole is not limited, it is desirable that they are 5-200nm and further 10-50nm. If the diameter of a hole is too small, flow resistance becomes large and cannot use it practical as a filter. If the diameter of a hole is too large, dispersion in the diameter distribution of a hole also becomes large, and cannot be too used practical as a filter.

[0273] As for the filter concerning this invention, it is more desirable to have unsymmetrical structure. It is good for thickness to consider as the asymmetric membrane by which the pattern formation ingredient of this invention was used and thickness formed the thin filter layer on the thick big porous membrane of the diameter of a hole concrete comparatively. With such unsymmetrical structure, improvement in a mechanical strength and relief of flow resistance can be reconciled. The porous membrane with thick thickness and the big diameter of a hole can be formed as follows. For example, using the mixture of the homopolymer which has the respectively same structure as each polymer chain which constitutes the pattern formation ingredient of this invention, a sheet or a hollow filament is produced and porous membrane is produced by removing at least one sort of homopolymers. Selective etching by mere solvent extraction; RIE in order to remove a homopolymer; approaches, such as an energy-line exposure of an electron ray etc., solvent extraction which follows it, and pyrolysis volatilization, can be used. Then, the pattern formation ingredient applied to this invention by DIP coating is formed in the front face of this porous membrane. Then, the filter of the shape of the shape of a sheet which has unsymmetrical structure, and a hollow filament is manufactured using the approach same with having mentioned above.

[0274] Moreover, after forming a pattern formation ingredient in the front face of the tube which consists of mixture of a homopolymer by DIP coating, it is dramatically effective, when the big porous membrane and the thickness of the diameter of a hole whose thickness is about 0.5-5 micrometers thickly form a thin filter layer simultaneously, are good also as unsymmetrical structure and raise a transmission rate comparatively by an energy-line exposure and etching.

[0275] The filter of this invention can be suitably used as the filtration film, permeable membrane, gas permeation membrane, a reverse osmotic membrane, ultrafiltration membrane, a membrane filter, and blood purification film. In addition, in many cases, to these applications, it is used with the gestalt of a filter module.

[0276] The case where the porous-structure object of this invention is applied to the porosity fiber which has the super-thin fiber of the nanometer order of 10-100nm of sizes and the hole of nanometer order is explained. Such super-thin fiber and porosity fiber can be manufactured as follows, for example. First, the precursor fiber of the diameter of 10-100 micrometer is produced with the melting extrusion method using a mouthpiece etc. using the pattern formation ingredient which consists of a block copolymer which has the polymer chain disassembled by energy-line exposure. Precursor fiber may be woven and you may make it textiles. Then, phase separation structure is formed into fiber by annealing if needed. As for this phase separation structure, what has continuous phase structures, such as sea island structure, cylinder structure, lamella structure, and BAIKONTINYUASU structure, is desirable. Thus, it etches, after irradiating an energy line especially an electron ray, a gamma ray, or an X-ray and decomposing the plane 1 of phase separation structure into the precursor fiber or textiles in which phase separation structure was formed, and super-thin fiber and porosity fiber are manufactured.

[0277] The relation between the phase separation structure of a pattern formation ingredient, and super-thin fiber and porosity fiber which are produced is as follows. In sea island structure, the porosity fiber which has an independent hole is formed in fiber. With cylinder structure, the super-thin fiber of the size of nanometer order with a diameter of about 10-200nm can be formed. In lamella structure, the super-thin fiber of a thin film integrated circuit with a thickness of about 10-200nm is formed. With BAIKONTINYUASU structure, the porosity fiber which the unit cell with a magnitude of about 10-200nm arranged periodically is formed.

[0278] Such super-thin fiber and porosity fiber may be made to contain the plasticizer mentioned already, an antioxidant, a photodegradation inhibitor, a coloring agent (a color, pigment), an antistatic agent, an electric conduction agent, lubricant, a release agent, a flame retarder, a fire-resistant assistant, etc.

[0279] Since the textiles produced from the super-thin fiber and porosity fiber or these fiber of this invention have large surface area, they can be used for support media, such as various filters and bacteria, deodorization material, adsorption material, eradication material, a repellent, etc. Moreover, the textiles produced from the fiber of this invention have the aesthetic property and the touch which are not in the conventional textiles.

[0280] In this invention, a mass capacitor is also producible. This approach has the process which forms the film which consists of mixture with the polymer, block copolymer, or graft copolymer which wrapped in the metal particle, the process which makes the core of each polymer layer of lamella structure segregate the metal particle which was made to carry out micro phase separation of said film, formed lamella structure, and was covered with the polymer, and the process which is made to condense said metal particle and forms a metal layer in the core of each polymer layer of lamella structure.

[0281] This approach is explained with reference to drawing 8 (A) - (C). In this drawing, in 21, an A-B block copolymer and 22 show A or B homopolymer, and 23 shows a metal particle. First, it mixes with an A-B block copolymer, A polymer which wrapped in the metal particle, and B polymer which wrapped in the metal particle. as for block polymer, lamella structure is acquired -- as -- a presentation ratio -- 70:30-30:70 -- the thing of the range of 55:45-45:55 is used more preferably. It dissolves in a solvent and the cast of this ingredient is carried out slowly. The low solvent of a solvent of the boiling points, such as THF, an acetone, and toluene, is desirable. Flattening of the front face of the film which carried out the cast is carried out, and it extends with a roller so that thickness may be set to about 0.1-1mm. Let this be the 1st film.

[0282] Moreover, the mixture of A homopolymer and A polymer which wrapped in the metal particle is dissolved in a solvent, and the cast film is produced. Let this be the 2nd film. Similarly the mixture of B homopolymer and B polymer which wrapped in the metal particle is dissolved in a solvent, and the cast film is produced. Let this be the 3rd film.

[0283] The 2nd film, the 1st film, and the 3rd film are piled up in order, and it anneals in oven. Lamella structure is formed of micro phase separation, the metal particle from which the metal particle covered with A polymer was covered with B polymer by the A phase is segregated to a B phase, respectively, and a metal particle is located in the core of each polymer layer of lamella structure. Next, temperature is raised, the principal chain of the polymer which has covered the metal particle comes loose, and the metal layer which the metal particle condensed and followed is formed. Actually, it is thought that migration and condensation of two metal particles have taken place simultaneously between this annealing. The spatter of the metal thin film is carried out to both sides of the produced film, and it considers as an electrode, and cuts in the magnitude of membranous arbitration.

[0284] By this approach, the layer structure with uniform spacing can be formed easily. Since the phase separation of block polymer is used, many layers can produce only from annealing the lamella structure which carried out the laminating by turns in self-organization. At this time, a metal can be arranged at the core of the layer made according to phase separation structure. Moreover, a metal layer does not short-circuit for the layer structure. By this approach, inter-electrode distance which a capacitor counters can be shortened dramatically, and, moreover, can be held at equal intervals. For this reason, the very high engine performance is shown compared with the conventional capacitor which can accumulate a big charge into the small volume.

[0285]

[Example] This invention is concretely explained based on an example below. However, this invention is not limited only to these examples.

[0286] a [synthetic example] living anionic polymerization method -- the jib of a (Polystyrene PS)-polymethyl methacrylate (PMMA) -- the lock copolymer (1) was compounded. Respectively mol KYURA sieves and an activated alumina were thrown into the styrene monomer and the methyl-methacrylate monomer, it was left for two days, and moisture and inhibitor were removed. After carrying out vacuum distillation of these monomers, the argon permutation of the ambient atmosphere was carried out. As a reaction solvent, Dehydration THF (Wako Pure Chem make) was prepared, metallic sodium was put in as a dehydrating agent, and reflux was performed for two days. sec-butyl lithium (product made from the Kanto chemistry) was used as a polymerization initiator.

[0287] The application-of-pressure reactor (proof-pressure glass company make) was used as polymerization equipment. During the reaction, it considered as the argon application-of-pressure

ambient atmosphere of four atmospheric pressures, and careful attention was paid so that the open air might not go into the interior of the system of reaction. The argon was fed into the reactor for Dehydration THF and a polymerization initiator with the sink. Next, the system of reaction was cooled at -78 degrees C by dry ice ethanol. It is little ***** about a styrene monomer to this system of reaction. After checking that a reaction solution presents orange, the reaction was continued for 30 minutes. the amount of additions of a styrene monomer required to acquire the block of the polystyrene which carries out small quantity omission appearance of the reaction solution, measures molecular weight with gel permeation chromatography (GPC), and has desired molecular weight based on the measured molecular weight was calculated. The styrene monomer was added based on this count, and it was made to react for 30 minutes. It was checked that the molecular weight of a request of a reaction solution by the little draw and GPC had been obtained. Subsequently, after adding 1 [little] and 1'-diphenylethylene, the methyl-methacrylate monomer of a complement was dropped at acquiring the block of the polymethyl methacrylate which has desired molecular weight, and it was made to react to it for 30 minutes. It was checked that the molecular weight of a request of a reaction solution by the little draw and GPC had been obtained. The reactor was opened, after carrying out little dropping of the methanol and stopping a reaction. after dropping reaction mixture into a methanol and reprecipitating and filtering it -- drying -- a jib -- the lock copolymer (1) was obtained.

[0288] a jib -- polystyrene was [65000 and the polymethyl methacrylate of the molecular weight of each block which constitutes a lock copolymer (1)] 13200. Moreover, molecular weight distribution (Mw/Mn) were 1.04.

[0289] the following examples -- a jib -- the jib of PS-PMMA other than a lock copolymer (1) -- although a lock copolymer may be used -- these jibs -- the lock copolymer is compounded by the living anionic polymerization method completely like the above-mentioned synthetic example except having changed the amount of a styrene monomer and the methyl-methacrylate monomer used.

[0290] a [example 1] 2 % of the weight jib -- after dissolving the lock copolymer (1) in propylene glycol monoethyl ether acetate (PGMEA) and filtering this solution, the spin coat was carried out by 2500rpm on the SiO substrate of the diameter of 3 inch. The substrate was heated for 90 seconds at 110 degrees C, and the solvent was made to evaporate. Then, the substrate was put into oven, and annealing was continuously performed at 135 degrees C by 210 degrees C into nitrogen-gas-atmosphere mind for 10 hours for 10 minutes. It is temperature just before decomposition of an acrylic starts, and flattening of the film is carried out by short-time annealing, and 210 degrees C of hysteresis behind a spin coat can be blot out. moreover -- if it anneals at the temperature of about 135 degrees C -- a jib -- the micro phase separation of a lock copolymer advances efficiently, and the micro phase separation film is formed.

[0291] Reactive ion etching (RIE) was performed to this sample on condition that CF₄, 0.01torr, progressive wave 150W, and reflected wave 30W. On this etching condition, the etch rate of PS and PMMA which constitute the micro phase separation film becomes 1:4 or more, PMMA is etched selectively, and the substrate which exposed as a mask the pattern of PS which remained further is etched. Then, to this sample, ashing was performed on condition that O₂, 0.01torr, progressive wave 150W, and reflected wave 30W, and the organic substance (mask which consists of PS) was removed.

[0292] Consequently, it was mostly formed at equal intervals all over the SiO substrate of the diameter of 3 inch by the diameter of 12nm, and the consistency square [of whose holes with a depth of 15nm / 1] is about 700 per mu m. This substrate can be used for the substrate for hard disks etc.

[0293] moreover, a jib -- 10% of the weight of dioctyl phthalate was added as a plasticizer to the lock

copolymer (1), except having made heat treatment conditions into 1 hour at 135 degrees C continuously by 210 degrees C for 10 minutes, the micro phase separation film was formed like the above, and RIE was performed on the same conditions as the above. Consequently, the pattern of the hole same to a substrate as the above has been formed. thus, a jib -- heat treatment time amount was able to be substantially shortened by adding a plasticizer to a lock copolymer.

[0294] By the same approach as the [example 2] example 1, the micro phase separation film was formed on the glass substrate. The electron ray was irradiated completely [package] with the acceleration voltage of 50kV, and the dose of 100microC/cm² at this micro phase separation film, and the principal chain of PMMA was cut. After developing this micro phase separation film for 60 seconds with the developer for electron beams resist (3:7 mixed solutions of MIBK and IPA), the rinse was carried out by IPA and PMMA from which the principal chain was cut by the electron ray was removed. Next, the substrate was etched for 1 minute by fluoric acid by using the pattern which uses PS which remained as a principal component as a mask. Then, ultrasonic cleaning was performed in the acetone and the mask which remained was removed.

[0295] Consequently, it was mostly formed at equal intervals all over the glass substrate by the diameter of 15nm, and the consistency square [of whose holes with a depth of 12nm / 1] is about 700 per mu m. Thus, if this approach is used, all processes can be carried out with wet. This substrate as well as the case of an example 1 can be used for the substrate for hard disks etc.

[0296] When the X-ray with a wavelength of 0.154nm was irradiated by dose 1 J/cm² instead of irradiating an electron ray and also pattern formation was performed similarly, it was able to form mostly square [of holes with a diameter / of 15nm /, and a depth of 12nm / 1] at equal intervals by the consistency of about 700 per mu m all over the glass substrate too.

[0297] [an example 3] -- a jib -- a lock copolymer (2) -- (-- polystyrene: -- the micro phase separation film was formed using Mw=10600, polymethyl-methacrylate:Mw=35800, and Mw/Mn=1.07) on the magnetic film formed on the substrate of the diameter of 3 inch by the same approach as an example 1. The electron ray was irradiated at this micro phase separation film, and the principal chain of PMMA was cut. This micro phase separation film was developed with the developer for electron beams resist, and PMMA from which the principal chain was cut by the electron ray was removed. Next, the magnetic film was etched for 1 minute with the hydrochloric acid by using the pattern which uses PS which remained as a principal component as a mask. Then, ultrasonic cleaning was performed in the acetone and the mask which remained was removed.

[0298] Consequently, it was mostly formed at equal intervals all over the substrate by the diameter of 15nm, and the consistency square [of whose magnetic films of the letter of a projection with a height of 12nm / 1] is about 650 per mu m. If this approach is used, a magnetic film can be directly processed with a wet method, and it can leave island shape.

[0299] On the [example 4] quartz substrate, the spin coat of the polystyrene film with a thickness of 500nm was carried out as lower layer pattern transfer film, and the aluminum film with a thickness of 10nm was vapor-deposited as upper pattern transfer film on it. this aluminum film top -- a jib -- the spin coat of a lock copolymer (3), and (polystyrene:Mw=144600, polymethyl-methacrylate:Mw=70700, Mw/Mn=1.07) was carried out to the thickness of 80nm. Subsequently, annealing was performed like the example 1 and the micro phase separation film was formed.

[0300] To this sample, RIE was performed on condition that CF₄, 0.01Torr, progressive wave 150W, and reflected wave 30W, PMMA of the micro phase separation film was etched selectively, and the

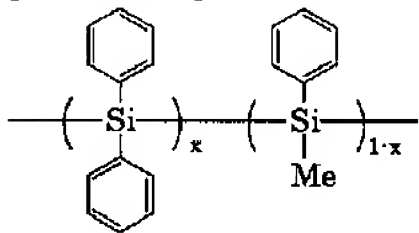
aluminum film was etched by using as a mask the pattern of PS which remained further. Then, the mask which performs ashing on condition that O₂, 0.01torr, progressive wave 150W, and reflected wave 30W, and consists of PS which remained, and the polystyrene film exposed in the part into which the aluminum film was etched were removed to this sample. To this sample, RIE was again performed on condition that CF₄, 0.01torr, progressive wave 150W, and reflected wave 30W, and the upper aluminum film and the exposed upper quartz substrate were etched. To this sample, ashing was again performed on condition that O₂, 0.01torr, progressive wave 150W, and reflected wave 30W, and the polystyrene film which remained was etched.

[0301] Consequently, square [of holes with a dramatically high aspect ratio called the diameter of 110nm and a depth of 1200nm / 1] was formed in the whole surface of a quartz substrate by the consistency of 35 per mu m.

[0302] SiO₂ film of 500nm of thickness was formed on the [example 5] silicon wafer. The pattern transfer film which the toluene solution of the polysilane (Mw=12000, x= 0.4) shown with the following chemical formula, and consists of polysilane of 100nm of thickness was formed on SiO₂ film. [apply and]

[0303]

[Formula 12]



[0304] this pattern transfer film top -- a jib -- a lock copolymer (4), and (polystyrene:Mw=12000, polymethyl-methacrylate:Mw=28000) were applied, and the micro phase separation film with a thickness of 40nm was formed. [90 degrees C] [for 2 minutes]

[0305] To this sample, RIE was performed on condition that CF₄, 0.01Torr, progressive wave 150W, and reflected wave 30W, and PMMA of the micro phase separation film was etched selectively. Next, the polysilane film was etched by having used the pattern of PS which remained as the mask on condition that HBr flow rate 50sccm, degree of vacuum 80mTorr, and excitation power 200W, and the pattern was imprinted. It turned out that the mask which consists of PS remains in the upper part of the polysilane film which remained, and it has sufficient etching velocity ratio. Next, SiO₂ film was etched by having used the polysilane film pattern as the mask on condition that C₄F₈ flow-rate 50sccm, CO flow rate 10sccm, Ar flow rate 100sccm, O₂ flow-rate 3sccm, degree of vacuum 10mTorr, and excitation power 200W, and the pattern was imprinted. It turned out that the polysilane film remains on the SiO₂ film which remained, and it has sufficient etching resistance. The remaining polysilane film was able to exfoliate easily with the organic alkali water solution or the rare fluoric acid solution.

[0306] The golden electrode was vapor-deposited on the glass substrate of the diameter of 10 inch used as the substrate of a [example 6] field emission display (FED), the SiO film was applied as lower layer pattern transfer film on it on the whole surface, and the aluminum film was further vapor-deposited in thickness of 20nm as upper pattern transfer film on it. next, a jib -- it blended by the weight ratio 21:79, and a lock copolymer (5), (polystyrene:Mw=127700, polymethyl-methacrylate:Mw=1103000, Mw/Mn=1.30), and a polystyrene homopolymer (Mw=45000, Mw/Mn=1.07) were filtered, after dissolving

in ethylcellosolve acetate (ECA) so that solid content may become 5 % of the weight. Carried out the spin coat of this solution on the aluminum film, it was made to dry at 110 degrees C, and the polymer film of 970nm of thickness was formed. Like the example 1, the substrate was put into oven, into nitrogen-gas-atmosphere mind, annealing was continuously performed at 135 degrees C by 210 degrees C for 10 hours for 10 minutes, and the micro phase separation film was formed.

[0307] To this sample, RIE was performed on condition that CF₄, 0.01torr, progressive wave 150W, and reflected wave 30W, PMMA of the micro phase separation film was etched selectively, the aluminum film of a substrate was etched by having used as the mask the pattern of PS which remained further, and the pattern was imprinted. The exposed SiO film was etched by fluoric acid by having used the pattern of PS, and the pattern of the aluminum film as the mask, and the pattern was imprinted. Since the pattern of the aluminum film is protected by the pattern of PS, breakage is not received. Then, ashing was performed by O₂ Usher and the pattern of PS which remained was removed.

[0308] Consequently, about 23000 holes with a diameter of about 840nm per 300micrometerx100micrometer pixel were able to be formed on the substrate. Distribution of the magnitude of a hole was equal to less than **10%. this -- a jib -- it is the effectiveness by the molecular weight of a lock copolymer having gathered. moreover -- the inside of the polymer film used as a mask -- the inside of the sea of a styrene homopolymer -- a jib -- since the lock copolymer existed, arrangement of the formed hole was random. For this reason, it is advantageous to preventing generating of the interference fringe which originates in regular arrangement of an electrode for the application of a display.

[0309] The structure formed by the approach of this example is also applicable to gate electrodes, such as not only a field emission display (FED) but a porous gate transistor display.

[0310] moreover, a jib -- 10% of the weight of dioctyl phthalate was added as a plasticizer to the mixture of a lock copolymer and a polystyrene homopolymer, except having made heat treatment conditions into 1 hour at 135 degrees C continuously by 210 degrees C for 10 minutes, the micro phase separation film was formed like the above, and RIE was performed on the same conditions as the above. Consequently, the pattern of the same hole as the above has been formed on the substrate. Thus, heat treatment time amount was able to be substantially shortened by adding a plasticizer.

[0311] a [example 7] 10 % of the weight jib -- filled the solution which dissolved a lock copolymer (6), and (polystyrene Mw=135000, PMMA:Mw=61000, Mw/Mn=1.10) in THF on the Teflon petri dish, and applied for 14 days within the desiccator, it was made to dry slowly, and the film was formed. The thickness of this film was 0.2mm. The vacuum drying of this film was carried out for three more days. The super-thin film was cut down from this film, and it observed with the transmission electron microscope. Consequently, it was checked that the BAIKONTINYUASU structure of a three dimension where PS phase and the PMMA phase continued, respectively is formed.

[0312] An electron ray is irradiated with the acceleration voltage of 2MV, and the dose of 10kGy at this film, and the vacuum drying was carried out after developing negatives with the developer for electron beams resist to which IPA was added and the solubility of PS was reduced. The super-thin film was cut down from this film, and it observed with the transmission electron microscope again. Consequently, the PMMA phase was removed and the structure which PS phase followed in the shape of sponge was observed. It was checked that this structure is almost equivalent to the BAIKONTINYUASU structure of the three dimension observed first.

[0313] This film is constituted by PS phase which continued in three dimension through the regular

continuation hole of nanometer order. Such structure is applicable to a polymer battery, the separator of a capacitor, etc.

[0314] a [example 8] 1 % of the weight jib -- dissolve the lock copolymer (1) in the methylene chloride -- after passing, 1% of the weight of tetrabutylammonium hexa chloro PURACHINETO (IV) of polymer weight was added. The cast of this solution was carried out on the SiO substrate of the diameter of 3 inch, and the film with a thickness of 20nm was formed. The substrate was heated for 90 seconds at 110 degrees C, and the solvent was made to evaporate. Then, the substrate was put into oven, into nitrogen-gas-atmosphere mind, annealing was performed at 150 degrees C for 3 hours, and the micro phase separation film was formed. At this time, tetrabutylammonium hexa chloro PURACHINETO (IV) segregates in PMMA. After carrying out the rinse of this micro phase separation film with formaldehyde reduction liquid, it annealed at 200 degrees C again for 1 hour, and tetrabutylammonium hexa chloro PURACHINETO (IV) was returned to platinum.

[0315] To this sample, RIE was performed on condition that CF₄, 0.01torr, progressive wave 150W, and reflected wave 30W, PMMA was etched selectively, and the SiO substrate of a substrate was etched by using as a mask the pattern of PS which remained further. Then, ashing was performed on condition that O₂, 0.01torr, progressive wave 150W, and reflective liquid 30W, and PS mask which remained was removed.

[0316] Consequently, it was mostly formed at equal intervals all over the SiO substrate of the diameter of 3 inch by the diameter of 15nm, and the consistency square [of whose holes with a depth of 10nm / 1] is about 2000 per mu m, and the platinum particle was carrying out deposition to the pars basilaris ossis occipitalis of a hole further. If this substrate is used, since it can use as a nucleus the platinum which carried out deposition to the pars basilaris ossis occipitalis of a hole, for example, the magnetic substance can be grown up, it is applicable to the substrate for hard disks.

[0317] a [example 9] 1 % of the weight jib -- dissolve the lock copolymer (1) in DMF -- after passing, the DMF solution which dissolved 1% of the weight of tetrabutylammonium hexa chloro PURACHINETO (IV) of polymer weight was added, and it equalized. The DMF solution of the hydrogenation sodium borate was added to this solution, tetrabutylammonium hexa chloro PURACHINETO (IV) was returned, and the platinum particle with a mean particle diameter of 4nm was deposited. The spin coat of this solution was carried out on the SiO substrate of the diameter of 3 inch, and the film with a thickness of 25nm was formed. The substrate was heated for 90 seconds at 110 degrees C, and the solvent was made to evaporate. Then, the substrate was put into oven, into nitrogen-gas-atmosphere mind, annealing was performed at 200 degrees C for 3 hours, and the micro phase separation film was formed. At this time, a platinum particle segregates in PMMA.

[0318] To this sample, RIE was performed on condition that CF₄, 0.01torr, progressive wave 150W, and reflected wave 30W, PMMA was etched selectively, and the SiO substrate of a substrate was etched by using as a mask the pattern of PS which remained further. Then, ashing was performed on condition that O₂, 0.01torr, progressive wave 150W, and reflected wave 30W, and PS mask which remained was removed.

[0319] Consequently, it was mostly formed at equal intervals all over the SiO substrate of the diameter of 3 inch by the diameter of 17nm, and the consistency square [of whose holes with a depth of 10nm / 1] is about 2000 per mu m, and the platinum particle was carrying out deposition to the pars basilaris ossis occipitalis of a hole further. If this substrate is used, since it can use as a nucleus the platinum which carried out deposition to the pars basilaris ossis occipitalis of a hole, for example, the magnetic

substance can be grown up, it is applicable to the substrate for hard disks.

[0320] a [example 10] 1 % of the weight jib -- dissolve the lock copolymer (1) in the methylene chloride -- after passing, 1% of the weight of the tetrabromo golden (III) cetyl pyridinium salt of polymer weight was added. The cast of this solution was carried out on the SiO substrate of the diameter of 3 inch, and the film with a thickness of 20nm was formed. The substrate was heated for 90 seconds at 110 degrees C, and the solvent was made to evaporate. Then, the substrate was put into oven, into nitrogen-gas-atmosphere mind, from 100 degrees C to 200 degrees C, it applied for 3 hours, temperature up was carried out, annealing was performed, and the micro phase separation film was formed. Tetrabromo golden (III) SERUCHI pyridinium salt is returned by this annealing, and a golden particle deposits. At this time, a golden particle segregates in PMMA.

[0321] To this sample, RIE was performed on condition that CF₄, 0.01torr, progressive wave 150W, and reflected wave 30W, PMMA was etched selectively, and the SiO substrate of a substrate was etched by using as a mask the pattern of PS which remained further. Then, ashing was performed on condition that O₂, 0.01torr, progressive wave 150W, and reflected wave 30W, and PS mask which remained was removed.

[0322] Consequently, it was mostly formed at equal intervals all over the SiO substrate of the diameter of 3 inch by the diameter of 15nm, and the consistency square [of whose holes with a depth of 10nm / 1] is about 2000 per mu m, and the gold grain was carrying out deposition to the pars basilaris ossis occipitalis of a hole further. Generation of a platinum particle was also possible by the same approach. If this substrate is used, since it can make it nuclei, such as platinum which carried out deposition to the pars basilaris ossis occipitalis of a hole, for example, the magnetic substance can be grown up, it is applicable to the substrate for hard disks.

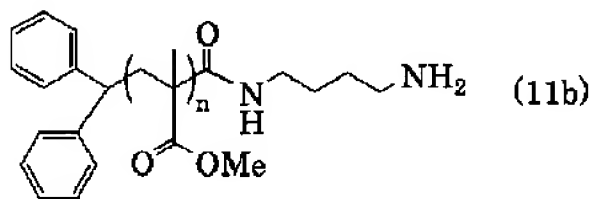
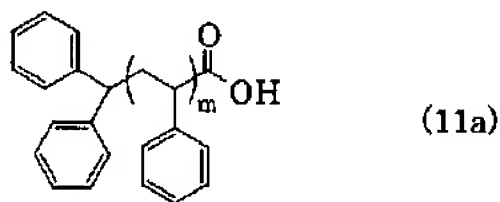
[0323] [Example 11] The amino-group termination polymethylmethacrylate (M_w=19600, M_w/M_n=1.03) shown with the carboxyl group termination polystyrene (M_w=83000, M_w/M_n=1.08) shown with a chemical formula (11a) as two sorts of telechelic polymers and a chemical formula (11b) was mixed equimolar every, and it dissolved in PGMEA so that it might become 2 % of the weight in total. polystyrene and PMMA are reacted in this solution -- making -- a jib -- the lock copolymer was made to generate After filtering this solution, the spin coat was carried out by 2500rpm on the SiO substrate of the diameter of 3 inch. The substrate was heated for 90 seconds at 110 degrees C, and the solvent was made to evaporate. Then, the substrate was put into oven, into nitrogen-gas-atmosphere mind, annealing was continuously performed at 135 degrees C by 210 degrees C for 10 hours for 10 minutes, and the micro phase separation film was formed.

[0324] To this sample, RIE was performed on condition that CF₄, 0.01torr, progressive wave 150W, and reflected wave 30W, PMMA of the micro phase separation film was etched selectively, and the SiO substrate of a substrate was etched by using as a mask the pattern of PS which remained further. Then, ashing was performed on condition that O₂, 0.01torr, progressive wave 150W, and reflected wave 30W, and PS mask which remained was removed.

[0325] Consequently, it was mostly formed at equal intervals all over the SiO substrate of the diameter of 3 inch by the diameter of 25nm, and the consistency square [of whose holes with a depth of 16nm / 1] is about 1000 per mu m.

[0326]

[Formula 13]



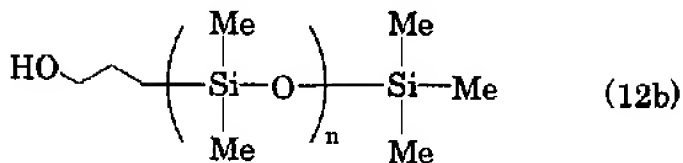
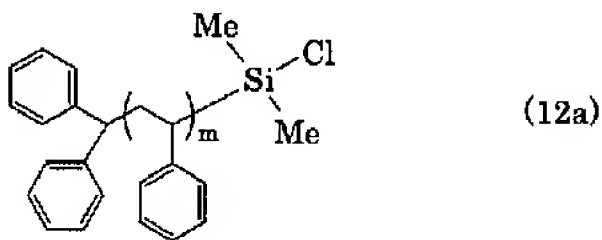
[0327] The hydroxyl-group termination poly dimethylsiloxane ($M_w=16800$, $M_w/M_n=1.10$) shown with the dimethyl chlorosilyl group termination polystyrene ($M_w=85000$, $M_w/M_n=1.04$) shown with a [example 12] chemical formula (12a) and a chemical formula (12b) was mixed equimolar every, and still more nearly little triethylamine was added, and it dissolved in PGMEA so that it might become 2 % of the weight in total. polystyrene and poly dimethylsiloxane are reacted under existence of triethylamine into this solution -- making -- a jib -- the lock copolymer was made to generate After filtering this solution, the spin coat was carried out by 2500rpm on the SiO substrate of the diameter of 3 inch. The substrate was heated for 90 seconds at 110 degrees C, and the solvent was made to evaporate. Then, the substrate was put into oven, into nitrogen-gas-atmosphere mind, annealing was continuously performed at 135 degrees C by 210 degrees C for 10 hours for 10 minutes, and the micro phase separation film was formed.

[0328] RIE was performed to this sample on condition that CF_4 , 0.01torr, progressive wave 150W, and reflected wave 30W. On this etching condition, 1:4 or more are the etch rate of PS and poly dimethylsiloxane. Consequently, the poly dimethylsiloxane of the micro phase separation film is etched selectively, and the SiO substrate of a substrate is etched by using as a mask the pattern of PS which remained further. Then, ashing was performed on condition that O_2 , 0.01torr, progressive wave 150W, and reflected wave 30W, and PS mask which remained was removed.

[0329] Consequently, it was mostly formed at equal intervals all over the SiO substrate of the diameter of 3 inch by the diameter of 25nm, and the consistency square [of whose holes with a depth of 17nm / 1] is about 1000 per μm^2 .

[0330]

[Formula 14]



[0331] the approach of [example 13] S.Demoustier-Champagne and others (Part A: Journal of Polymer Science: Polymer Chemistry, Vol.31, 2009-2014 (1993)) -- the jib of polyphenyl methylsilane-polystyrene -- the lock copolymer (polyphenyl methylsilane: Mw=12000, polystyrene:Mw=48000, Mw/Mn=2.1) was compounded.

[0332] 1.5% of the weight of a jib -- after dissolving in toluene and filtering a lock copolymer, the spin coat was carried out by 2500rpm on the SiO substrate of the diameter of 3 inch. The substrate was heated for 90 seconds at 110 degrees C, and the solvent was made to evaporate. Then, the substrate was put into oven, into nitrogen-gas-atmosphere mind, annealing was continuously performed at 135 degrees C by 210 degrees C for 10 hours for 10 minutes, and the micro phase separation film was formed.

[0333] RIE was performed to this sample on condition that CF₄, 0.01torr, progressive wave 150W, and reflected wave 30W. On this etching condition, 1:4 or more are the etch rate of PS and polysilane. Consequently, the polysilane of the micro phase separation film is etched selectively, and the SiO substrate of a substrate is etched by using as a mask the pattern of PS which remained further. Then, ashing was performed on condition that O₂, 0.01torr, progressive wave 150W, and reflected wave 30W, and PS mask which remained was removed.

[0334] Consequently, it was mostly formed at equal intervals all over the SiO substrate of the diameter of 3 inch by the diameter of 12nm, and the consistency square [of whose holes with a depth of 10nm / 1] is about 2400 per mu m.

[0335] the jib shown with a chemical formula (14c) by the living anionic polymerization method using mask TOJISHIREN shown with a chemical formula (14a) as a [example 14] monomer, and the phenyl methacrylate shown with a chemical formula (14b) -- the lock copolymer was compounded.

Specifically, it compounded by setting reaction temperature as -78 degrees C, using sec-butyl lithium as an initiator, and carrying out sequential addition of the monomer into THF. this jib -- lock copolymers were weight-average-molecular-weight Mw=70500, Mw/Mn=1.2, molecular-weight =14500 of a polysilane block, and molecular-weight =56000 of a polyphenyl methacrylate block.

[0336] 1.5% of the weight of a jib -- after dissolving in toluene and filtering a lock copolymer, the spin coat was carried out by 2500rpm on the SiO substrate of the diameter of 3 inch. The substrate was heated for 90 seconds at 110 degrees C, and the solvent was made to evaporate. Then, the substrate was put into oven, into nitrogen-gas-atmosphere mind, annealing was continuously performed at 135 degrees C by 210 degrees C for 10 hours for 10 minutes, and the micro phase separation film was formed.

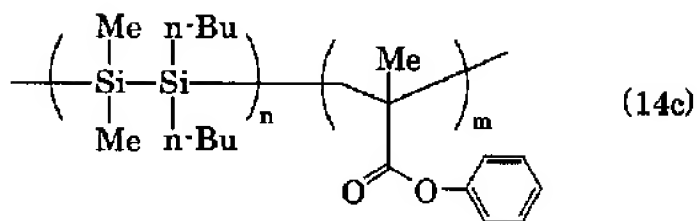
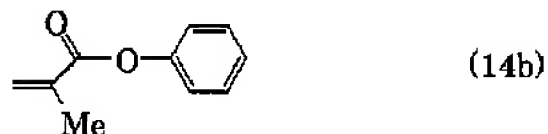
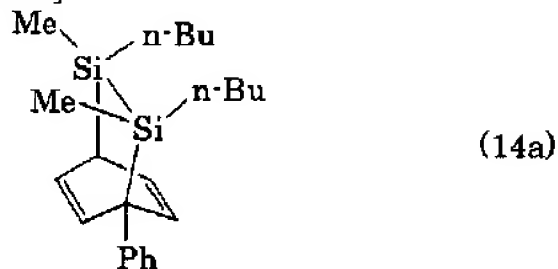
[0337] RIE was performed to this sample on condition that CF₄, 0.01torr, progressive wave 150W, and reflected wave 30W. On this etching condition, the polysilane of the micro phase separation film is

etched selectively, and the SiO substrate of a substrate is etched by using as a mask the pattern of the polyphenyl methacrylate which remained further. Then, ashing was performed on condition that O₂, 0.01torr, progressive wave 150W, and reflected wave 30W, and the polyphenyl methacrylate which remained was removed.

[0338] Consequently, it was mostly formed at equal intervals all over the SiO substrate of the diameter of 3 inch by the diameter of 14nm, and the consistency square [of whose holes with a depth of 10nm / 1] is about 2400 per mu m.

[0339]

[Formula 15]



[0340] azobisisobutironitoriru was added to the solution which dissolved in THF the styrene end polyethylene oxide macromere (M_w=14100, M_w/M_n=1.04) and styrene which are shown with a [example 15] chemical formula (15a) as a radical initiator, under argon atmosphere, it heats for 60 hours, the radical polymerization was carried out at 60 degrees C, and the graft copolymer was compounded. This graft copolymer was weight-average-molecular-weight M_w=101000, M_w/M_n=2.1, molecular-weight =16400 of a styrene chain, and molecular-weight =84600 of a polyethylene oxide macromere unit.

[0341] After dissolving in ethyl lactate and filtering 2% of the weight of a graft polymer, the spin coat was carried out by 2500rpm on the SiO substrate of the diameter of 3 inch. The substrate was heated for 90 seconds at 110 degrees C, and the solvent was made to evaporate. Then, the substrate was put into oven, into nitrogen-gas-atmosphere mind, annealing was continuously performed at 135 degrees C by 210 degrees C for 10 hours for 10 minutes, and the micro phase separation film was formed.

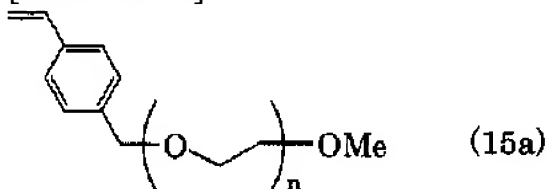
[0342] RIE was performed to this sample on condition that CF₄, 0.01torr, progressive wave 150W, and reflected wave 30W. On this etching condition, the polyethylene oxide of the micro phase separation film is etched selectively, and the SiO substrate of a substrate is etched by using as a mask the pattern of PS which remained further. Then, ashing was performed on condition that O₂, 0.01torr, progressive

wave 150W, and reflected wave 30W, and PS mask which remained was removed.

[0343] Consequently, the projection with a diameter [of 18nm] and a height of 10nm was able to be innumerably formed on the substrate.

[0344]

[Formula 16]



[0345] [Example 16] The electrolyte separator of an electrochemistry cel was produced as follows. first, a jib -- the lock copolymer was compounded. the jib which carries out sequential addition of an isoprene and the methyl methacrylate by making alpha-styryl lithium into an initiator, and consists of a polyisoprene chain and a polymethylmethacrylate chain into anhydrous [which was distilled under existence of metallic sodium / THF] -- the lock copolymer was compounded. this jib -- lock copolymers were weight-average-molecular-weight $M_w=81000$, $M_w/M_n=1.3$, and weight fraction =67% of a polyisoprene unit.

[0346] this jib -- the solution of a lock copolymer was prepared and the film was obtained by casting. This film was annealed at 130 degrees C under the nitrogen air current for 5 hours, and micro phase separation structure was formed. When observed by TEM, the JIROIDO structure where the diameter of puncturing was about 40nm was formed.

[0347] The polyisoprene phase was made to construct a bridge, while irradiating an electron ray with the acceleration voltage of 2MV, and the dose of 10kGy at the film which has JIROIDO structure and cutting the principal chain of a polymethylmethacrylate phase (gelation). This film was washed in the MIBK-isopropyl alcohol (volume ratio 3:7) mixed solvent, and the polymethylmethacrylate phase was removed. When observed by TEM, JIROIDO structure was held and, as for the film, it turned out that it is the porosity which has a continuation hole.

[0348] After carrying out impregnation of the LiClO_4 (anhydride) / the propylene carbonate solution of concentration 1M to this porosity film, it pierced in diameter of 0.5cm, and the electrolyte impregnation porosity film with a thickness of about 50 micrometers was obtained. The cel was constituted from a platinum electrode across both sides of this electrolyte impregnation porosity film, and the alternating current impedance was measured on the frequency of 30MHz - 0.05Hz in the room temperature using the impedance gain phase analyzer 1260 (Schlumberger Instruments). And it asked for ionic conductivity from $\sigma = (1/R) (d/s)$. Area (cm^2) and d of the electric resistance of the film called for here from the alternating current impedance by which R was measured, and s are thickness (cm). This porosity film showed 4.2mS cm^{-1} and good ionic conductivity at 25 degrees C. This porosity film held the electrolytic solution good, and liquid sagging did not produce it.

[0349] moreover, the above-mentioned jib -- a lock copolymer solution -- a jib -- the electrolytic solution impregnation porosity film was produced by the same approach as the above except having distributed the 3wt(s)% silica particle (TOKUSHIRUP, Tokuyama Soda Co., Ltd. make) to the lock copolymer. This porosity film showed 4.5mS cm^{-1} and good ionic conductivity at 25 degrees C.

[0350] These results showed that the electrolytic-solution impregnation porosity film of this example had the property which was excellent as an electrolyte separator of electrochemistry cels, such as a

rechargeable lithium-ion battery, and an electrochromic cell, a coloring matter sensitization mold photo-electric-translation cel like GURETTSUERUSERU.

[0351] the jib which consists of the same polyisoprene chain as having used in the [example 17] example 16, and a polymethylmethacrylate chain -- the electrolyte separator of an electrochemistry cel was produced by extrusion molding as follows using the lock copolymer.

[0352] a jib -- small quantity (it is about 1 % of the weight to a polymer) was vulcanized to the lock copolymer, and it dissolved in dimethylformamide (DMF), and considered as the undiluted solution for extrusion molding. The viscosity of this undiluted solution was 2400 mPa-s at 40 degrees C. the sheet die which has the mouthpiece of a rectangle with a slit width of 60 micrometers for this undiluted solution -- the inside of 40%DMF water solution -- breathing out -- a jib -- the sheet of a lock copolymer was produced. This sheet was annealed at 130 degrees C under the nitrogen air current for 5 hours, and phase separation structure was acquired. Then, it annealed at 150 degrees C for 5 hours, and the bridge was constructed in the polyisoprene chain. The electron ray was irradiated with the acceleration voltage of 2MV, and the dose of 10kGy. This sheet was washed in the MIBK-isopropyl alcohol (volume ratio 3:7) mixed solvent, and the porosity sheet was obtained.

[0353] After carrying out impregnation of the LiClO_4 (anhydride) / the propylene carbonate solution of concentration 1M to this porosity sheet, it pierced in diameter of 0.5cm, and the electrolytic solution impregnation porosity sheet with a thickness of about 50 micrometers was obtained. Like the example 16, when the ionic conductivity of this electrolytic solution impregnation porosity sheet was measured, 4.6mScm⁻¹ and good ionic conductivity were shown.

[0354] the jib which consists of the same polyisoprene chain as having used in the [example 18] example 16, and a polymethylmethacrylate chain -- the electrolyte separator of an electrochemistry cel was produced by melting extrusion molding as follows using the lock copolymer.

[0355] a jib -- the mixture which added the 2wt(s)% phenolic antioxidant (Sumi Reiser BP-76, Sumitomo Chemical Co., Ltd. make) to the lock copolymer was kneaded at 180 degrees C, and the pellet was prepared. the sheet die which supplies this pellet to an extruder, fuses at 190 degrees C, and has a rectangular mouthpiece -- breathing out -- a jib -- the sheet of a lock copolymer was produced. After annealing this sheet at 130 degrees C under a nitrogen air current for 5 hours, the electron ray was irradiated with the acceleration voltage of 2MV, and the dose of 10kGy. This sheet was washed in the MIBK-isopropyl alcohol (volume ratio 3:7) mixed solvent, and the porosity sheet was obtained.

[0356] After carrying out impregnation of the LiClO_4 (anhydride) / the propylene carbonate solution of concentration 1M to this porosity sheet, it pierced in diameter of 0.5cm, and the electrolytic solution impregnation porosity sheet with a thickness of about 50 micrometers was obtained. Like the example 16, when the ionic conductivity of this electrolytic solution impregnation porosity sheet was measured, 4.1mScm⁻¹ and good ionic conductivity were shown.

[0357] [Example 19] The hollow filament filter was produced as follows. the jib of (Polystyrene PS)-polymethylmethacrylate (PMMA) -- the propylene glycol methyl ether acetate (PGMEA) solution of a lock copolymer (7), and ($M_w=75000$, polystyrene unit weight fraction =68%, $M_w/M_n=1.03$) was prepared. DIP coating of this solution was carried out at the hollow filament of polymethylmethacrylate. After air-drying this hollow filament at 70 degrees C, it annealed at 135 degrees C under the nitrogen air current for 10 hours. Then, the electron ray was irradiated with the acceleration voltage of 2MV, and the dose of 10kGy at the hollow filament. This hollow filament was washed in the MIBK-isopropyl alcohol (volume ratio 3:7) mixed solvent, and the porosity hollow filament was obtained. The obtained porosity

hollow filament is 600 micrometers in the bore of 500 micrometers, and outer diameter, and the wall surface had become the porosity by which the phase separation structure of the OBDD mold of 35nm of apertures was imprinted.

[0358] [Example 20] The hollow filament filter was produced as follows. The PGMEA solution of polystyrene ($M_w=51000$, $M_w/M_n=1.03$) and the blend polymer (weight ratio 6:4) of polymethylmethacrylate ($M_w=72000$, $M_w/M_n=1.06$) was prepared. DIP coating of this solution was carried out at the hollow filament of polymethylmethacrylate. After air-drying this hollow filament at 70 degrees C, it annealed at 135 degrees C for 1 hour, and the coat film of 45 micrometers of thickness was formed in the bottom of a nitrogen air current. moreover, the jib of the same PS-PMMA as having used in the example 19 -- the PGMEA solution of a lock copolymer (7) was prepared. DIP coating of this solution was carried out at the above-mentioned hollow filament. This hollow filament was air-dried at 70 degrees C, and the coat film of 5 micrometers of thickness was formed. This hollow filament was annealed at 135 degrees C under the nitrogen air current for 10 hours. Then, the electron ray was irradiated with the acceleration voltage of 2MV, and the dose of 10kGy at the hollow filament. This hollow filament was washed in the MIBK-isopropyl alcohol (volume ratio 3:7) mixed solvent, and the porosity hollow filament was obtained. The obtained porosity hollow filament is 600 micrometers in the bore of 500 micrometers, and outer diameter, and the wall surface had become the unsymmetrical membrane structure formed from the porous outer layer where the phase separation structure of the OBDD mold of 35nm of apertures was imprinted, and the porous inner layer which has the continuation pore of about 0.5-1 micrometer of apertures.

[0359] the jib of [example 21] (polystyrene PS)-poly tertiary butyl acrylate (PtBA) -- the lock copolymer was prepared. a 2wt(s)% jib -- the lock copolymer was dissolved in PGMEA. this solution -- a jib -- naphthyl IMIJIRU trifluoromethane sulfonate was added as a photo-oxide generating agent so that it might become 1.5wt(s)% to a lock copolymer. The spin coat of this solution was carried out on the glass substrate, on the hot plate, it was made to dry for 3 minutes at 110 degrees C, and the film of 100nm thickness was formed.

[0360] this glass substrate -- a stepper -- installing -- a jib -- the lock copolymer film was exposed by i line (365nm). In the exposure section, the acid was generated from naphthyl IMIJIRU trifluoromethane sulfonate, this acid was made into the catalyst, the tertiary butyl of PtBA was decomposed, and it changed to polyacrylic acid. This glass substrate was put into oven, it annealed at 160 degrees C for 1 hour, and micro phase separation structure was formed into the film.

[0361] Next, RIE by CF₄ gas was performed. Although the micro domain of polyacrylic acid was etched easily and the glass substrate under it was also further etched in the exposure section, PS remained without being etched. It remained in the unexposed part, without etching PS and PtBA. Consequently, the pattern of a hole with a diameter of about 90nm was formed only in the exposure section.

[0362] the jib of [example 22] (polystyrene PS)-polymethylmethacrylate (PMMA) -- the lock copolymer was prepared. a 2wt(s)% jib -- the lock copolymer was dissolved in PGMEA. The spin coat of this solution was carried out on the glass substrate, on the hot plate, it was made to dry for 3 minutes at 110 degrees C, and the film of 100nm thickness was formed. This glass substrate was put into oven, 135 degrees C performed annealing succeedingly at 210 degrees C into nitrogen-gas-atmosphere mind for 10 hours for 10 minutes, and micro phase separation structure was formed into the film.

[0363] this glass substrate -- electron-beam-irradiation equipment (EX-8D: Toshiba make) -- installing -- a jib -- the lock copolymer film was exposed with the electron ray, and the principal chain of PMMA

was cut. This film was developed with the developer for electron beams resist (3:7 mixed solutions of MIBK and IPA). Although PMMA from which the principal chain was cut was removed in the exposure section, PS remained without being etched. It remained in the unexposed part, without etching PS and PMMA. Next, the exposed glass substrate was etched for 1 minute by fluoric acid by using the pattern of the polymer which remained as a mask. Then, it cleaned ultrasonically in the acetone and the pattern of an extant polymer was removed. Consequently, the pattern of a hole with a diameter of about 90nm was formed only in the exposure section.

[0364] [an example 23] -- a jib -- the solution of a lock copolymer (1) -- a jib -- except having added 0.1% of the weight of the phenolic antioxidant (Sumi Reiser BP-101, Sumitomo Chemical Co., Ltd. make) to the lock copolymer, it annealed in nitrogen-gas-atmosphere mind like the example 1, and the micro phase separation film was formed on the 3 inch SiO substrate.

[0365] When the infrared absorption spectrum was measured about the micro phase separation film after annealing, by this micro phase separation film, it turned out that the chemistry denaturation of the oxidation accompanying annealing etc. is controlled.

[0366] Then, the SiO substrate was etched by using the micro phase separation film as a mask like the example 1. Consequently, it was able to form for the diameter of 12nm all over the SiO substrate, and was able to form mostly square [of holes with a depth of 18nm / 1] at equal intervals by the consistency of about 2000 per mu m. the formed hole -- an example 1 -- comparing -- deep -- a hole -- dispersion in the distance of a between was halved.

[0367] the jib accompanying annealing by adding an anti-oxidant as mentioned above -- the oxidization denaturation of a lock copolymer was able to be controlled and pattern formation ability and an etching property were able to be raised.

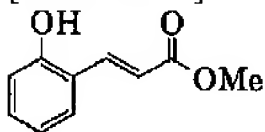
[0368] Moreover, even when annealing was performed in air, like the above, it was able to form for the diameter of 12nm all over the SiO substrate, and was able to form mostly square [of holes with a depth of 18nm / 1] at equal intervals by the consistency of about 2000 per mu m. the jib which has not added the anti-oxidant on the other hand -- the depth of the hole formed on the substrate when it annealed in air using a lock copolymer solution and the micro phase separation film was formed -- 10nm -- shallow -- a hole -- spacing of a between also varied comparatively. By adding an antioxidant as mentioned above, good patterning formation equivalent to the bottom of a nitrogen air current was able to be performed also in air.

[0369] Moreover, pattern formation was performed like the above instead of the phenolic antioxidant as an antioxidant, using respectively SANORU LS-770 (Sankyo Co., Ltd. make) which is Sumi Reiser TPM who is Sumi Reiser P-16 who is the Lynn system antioxidant, ADEKA stub PEP-24G, and a sulfur system antioxidant, Sumi Reiser TP-D (all are the Sumitomo Chemical Co., Ltd. make), and a HALS system antioxidant. Even when which antioxidant was used, irrespective of whether the ambient atmosphere at the time of annealing is nitrogen, or it is air, as compared with the example 1, the depth of a hole increased about 20% and dispersion in spacing of a hole was also controlled.

[0370] [an example 24] -- a jib -- the solution of a lock copolymer (1) -- a jib -- the ester mold anti-oxidant shown with 0.1% of the weight of the following chemical formula to a lock copolymer was added, except having performed annealing in air, like the example 2, the micro phase separation film was formed on the 3 inch SiO substrate, and pattern formation was performed. Consequently, the same good pattern as an example 2 was able to be formed.

[0371]

[Formula 17]



[0372] Moreover, Sumi Reiser GA-80, Sumi Reiser BP-101, Sumi Reiser BP-76 which are a phenolic antioxidant instead of an ester mold antioxidant as an antioxidant (all are the Sumitomo Chemical Co.,

Ltd. make), 3, 5-G tert-butyl-4-hydroxytoluene (BHT), Sumi Reiser P-16, ADEKA stub PEP-24G which are the Lynn system anti-oxidant, Pattern formation was performed like the above, using respectively SANORU LS-770 (Sankyo Co., Ltd. make) of a Sumi Reiser [of a sulfur system antioxidant] TPM, Sumi Reiser TP-D (all are Sumitomo Chemical Co., Ltd. make), and HALS system. Even when which antioxidant was used, the same good pattern as an example 2 was able to be formed.

[0373] In addition, when annealing was performed in air, without adding an antioxidant, the magnitude of the hole of the formed pattern and dispersion of spacing increased. the case where it anneals in air from the above result -- a jib -- it turned out that it is effective to add the antioxidant of a lock copolymer.

[0374] Sumi Reiser GA-80, Sumi Reiser BP-101, Sumi Reiser BP-76 which are a phenolic antioxidant as a [example 25] antioxidant (all are the Sumitomo Chemical Co., Ltd. make), Sumi Reiser P-16, ADEKA stub PEP-24G which are BHT, the above-mentioned ester mold anti-oxidant, and the Lynn system anti-oxidant, SANORU LS-770 (Sankyo Co., Ltd. make) which is Sumi Reiser TPM who is a sulfur system antioxidant, Sumi Reiser TP-D (all are the Sumitomo Chemical Co., Ltd. make), and a HALS system antioxidant was prepared.

[0375] 0.1% of the weight of the antioxidant was added to the polysilane which forms the pattern transfer film, and patterning of a pattern transfer process and SiO₂ film was performed like the example 5 except having performed annealing for forming micro phase separation in air. Consequently, also when which antioxidant was used, the depth of the hole formed in SiO₂ film was able to be increased about 30% as compared with the example 5.

[0376] Sumi Reiser GA-80, Sumi Reiser BP-101, Sumi Reiser BP-76 which are a phenolic antioxidant as a [example 26] antioxidant (all are the Sumitomo Chemical Co., Ltd. make), Sumi Reiser P-16, ADEKA stub PEP-24G which are BHT, the above-mentioned ester mold anti-oxidant, and the Lynn system anti-oxidant, SANORU LS-770 (Sankyo Co., Ltd. make) which is Sumi Reiser TPM who is a sulfur system antioxidant, Sumi Reiser TP-D (all are the Sumitomo Chemical Co., Ltd. make), and a HALS system antioxidant was prepared.

[0377] a jib -- 0.1% of the weight of the antioxidant was added to the lock copolymer, and pattern formation was performed like the example 13 except having performed annealing for forming micro phase separation in air. Consequently, also when which antioxidant was used, the depth of the hole formed in a SiO substrate was able to be increased about 20% as compared with the example 13.

[0378] In addition, when annealing was performed in air, without adding an antioxidant, the magnitude of the formed hole and dispersion of spacing increased, and also the depth of a hole decreased about 20%. the case where it anneals in air from the above result -- a jib -- it turned out that it is effective to add the antioxidant of a lock copolymer.

[0379] The example which manufactures the field emission display (FED) component shown in [example 27] drawing 9 is explained. the cathode which consists of metal thin films, such as niobium (Nb), molybdenum (Mo), or aluminum (aluminum), on the insulating substrates 101, such as glass, -- a conductor 102 is formed. photolithography -- this cathode -- some conductors 102 are etched and the extraction section of the rectangle whose one side is about 40-100 micrometers is formed. this cathode -- a conductor 102 -- a wrap -- the resistive layer 103 with a thickness of about 0.5-2.0 micrometers is formed with a spatter or a CVD method like. The silicon which doped In₂O₃, Fe₂O₃, ZnO, the NiCr alloy, or the impurity as an ingredient of this resistive layer 103 is used. As for the resistivity of a resistive layer 103, it is desirable to be referred to as about 1x10¹ to 1x10⁶-ohmcm.

[0380] Patterning of this resistive layer 103 is carried out by the wet etching by alkali solutions, such as ammonia, or reactive ion etching (RIE) by fluorine system gas, and two or more terminal area 103A is formed. next, a spatter or a CVD method -- a cathode -- a conductor 102 and a resistive layer 103 -- a wrap -- the insulating layer 104 which consists of diacid-ized silicon of about 1.0 micrometers of thickness like is formed. furthermore, the gate which consists of Nb of about 0.4 micrometers of thickness, Mo, etc. on an insulating layer 104 by the spatter -- a conductor 105 is formed.

[0381] Next, patterning of the resist (Tokyo adaptation make OFPR800,100cp) is carried out, and the intersection of gate wiring and emitter wiring is protected. continuing -- the approach of an example 6 -- following -- the gate -- a conductor 105 top -- a jib -- after carrying out the spin coat of the solution of a lock copolymer (5) and a polystyrene homopolymer and drying, annealing is performed and the micro phase separation film is formed. the pattern of PS which performed RIE using CF₄ gas, etched PMMA of the micro phase separation film selectively to this micro phase separation film, and remained further -- a mask -- carrying out -- the gate -- a conductor 105 is etched and a pattern is imprinted. Then, ashing is performed by O₂ Usher and the organic substance which remained is removed. in this way, the gate -- the opening 106 of a large number with a diameter of about 840nm is formed in a conductor 105. By RIE using the gas of the wet etching or the CHF₃ grade using buffered fluoric acid (BHF) etc., it removes until a resistive layer 103 exposes the insulating layer 104 of opening 106.

[0382] Subsequently, stratum disjunctum is formed by carrying out the slanting vacuum evaporation of the aluminum using electron beam (EB) vacuum deposition. With EB vacuum deposition, on stratum disjunctum, the forward vacuum evaporation of the molybdenum is carried out perpendicularly, molybdenum is deposited in the shape of a cone in opening 106, and an emitter 107 is formed. Then, exfoliation liquid, such as phosphoric acid, removes stratum disjunctum, and a FED component as shown in drawing 9 is manufactured.

[0383] The example which manufactures the FED component shown in [example 28] drawing 10 is explained. 14 inches of vertical angles and the Pyrex glass substrate 201 with a thickness of 5mm were defecated, and the front face was damaged by plasma treatment. To parallel, the emitter wiring 202 with a width of face of 350 micrometers was produced in 450-micrometer pitch in the direction of a long side of this glass substrate 201. Under the present circumstances, the every 2 inches field was used as the margin for wiring ejection, respectively from both sides parallel to the direction of the emitter wiring 202 of a substrate 201, and patterning was performed so that the emitter wiring 202 might not be formed in this field. The PVA film was applied, through the mask, it exposed by ultraviolet rays (photopolymerization) and negatives were specifically developed, and patterning was carried out so that it might leave the PVA film to the field during the emitter wiring 202. The patterning precision at this time was 15 micrometers. After growing up 50nm nickel film with nonelectrolytic plating, the lift off of the PVA film and the nickel film on it was carried out. 1-micrometer Au film was grown up with electrolysis plating by using the remaining nickel film as an electrode.

[0384] 1 micrometer of SiO₂ film 203 was grown up as an insulating layer by the LPD method. Although many particle defects were included in this SiO₂ film 203, that consistency was about 1000 per 1 square cm, and was level which is satisfactory practically. Although the film formed on Au was a little darkish, per micrometer, 100V, it had taken and pressure-proofing was level which is satisfactory practically. This SiO₂ film 203 has covered the level difference section of Au-nickel wiring to conformal one, and the outcrop of Au did not exist. After growing up 30nm Pd film on SiO₂ film 203 with nonelectrolytic plating, 200nm Ir film was grown up and the gate film was made to form with

electrolysis plating. Next, patterning of the gate film was carried out in the direction of a shorter side of a substrate, and the gate wiring 204 with a width of face of 110 micrometers was formed in 150-micrometer pitch. Under the present circumstances, the every 2 inches field was used as the margin for wiring ejection, respectively from both sides parallel to the direction of the gate wiring 204 of a substrate 201, and patterning was performed so that the gate wiring 204 might not be formed in this field. The PVA film was applied like the above, through the mask, it exposed by ultraviolet rays (photopolymerization) and negatives were developed, patterning was specifically carried out so that it might leave the PVA film on the gate wiring 204, and etching clearance of the field which has exposed the remainder was carried out. The patterning precision at this time was 15 micrometers similarly.

[0385] Next, patterning for removing until the emitter wiring 202 exposes some of gate wiring 204 and SiO₂ film 203, and forming the almost circular opening 205 was performed. There are two reasons for separate **** about patterning of the gate wiring 204, and patterning of opening 205. Since the path of opening 205 is about 1 micrometer, one is because it is necessary to use the patterning approach which has the resolution of about 1 micrometer optically. opening 205 is not necessarily orderly and another is arranged -- **** -- about 1 -- it is because only the number with the opening 205 about equal in each pixel which has a diameter [like] of puncturing should exist.

[0386] Specifically, patterning of opening 205 was performed as follows. a jib -- it filtered, after having blended the lock copolymer (polystyrene: Mw=150700, polyacrylic acid t-butyl:Mw=1033000, Mw/Mn=1.30) and the polystyrene homopolymer (Mw=45000, Mw/Mn=1.07) by the weight ratio 21:79, having dissolved them in the cyclohexanone so that solid content might become 5 % of the weight, and adding 1% of naphthyl imide triflate as a photo-oxide generating agent to solid content. Carried out the spin coat of this solution on the gate wiring 204, it was made to dry at 110 degrees C, and the polymer film of 970nm of thickness was formed. Except for the intersection of the gate wiring 204 and the emitter wiring 202, only the field which forms opening 205 was exposed by g line, and the acid was generated from the photo-oxide generating agent. The sample was paid to oven, and while performing annealing at 150 degrees C for 1 hour and forming the micro phase separation film into nitrogen-gas-atmosphere mind, the acid decomposed the Pori t-butyl acrylate of an exposure part, and it was made polyacrylic acid. In addition, as a result of a reflow's happening at the time of annealing, the thickness of the polymer film was set to 1 micrometer on the gate wiring 204. The whole substrate was immersed in the alkali solution for 3 minutes, the part of the "island" of polyacrylic acid was removed, the rinse was carried out with pure water, and the gate wiring 204 was exposed. By RIE, the gate wiring 204 was etched, SiO₂ film 203 under it was etched further, and the emitter wiring 202 was exposed.

[0387] Next, film deposition of the resistive layer 206 was carried out into opening 205 with the electrophoresis method. This activity was done by dividing emitter wiring of 100 lines at a time. What mixed the polyimide particle (PI R&D make) with a particle size of 100nm and the carbon particle containing fullerene with a particle size of 10nm by the weight ratio of 1000:1 as an ingredient of a resistive layer 206 was used. This mixture 0.4wt% was distributed to the distributed solvent (made in Exxon Chemical, Isopar L). moreover -- as a metal salt -- a naphthenic-acid zirconium (Dainippon Ink & Chemicals make) -- polyimide and carbon particle mixture -- receiving -- 10wt(s)% -- it added. The substrate 201 was immersed into dispersion liquid, spacing of 100 micrometers was separated from the substrate 201, the counterelectrode has been arranged, the emitter wiring 202 was grounded, and +100V were impressed to the counterelectrode, impressing a supersonic wave. Immediately after electrical-potential-difference impression, although a several mA current began to flow, a current is decreased

exponentially and is no longer observed after 2 minutes. Film deposition of all the electrical resistance materials that were being distributed in the distributed solvent at this event was carried out on the substrate 201. Then, the opposite substrate was grounded, +50V were impressed to the gate wiring 204, and the particle which adhered on the gate wiring 204 was made to migrate in a solvent, and was removed. Furthermore, the emitter wiring 202 was made to fix a resistive layer 206 by performing annealing at 300 degrees C into nitrogen-gas-atmosphere.

[0388] Next, film deposition of the particle emitter layer 207 was carried out with the electrophoresis method like the above. As an ingredient of the particle emitter layer 207, the cubic boron nitride particle (the Showa Denko make, product name SBN-B) with a particle size of 100nm was prepared. After carrying out rare hydrofluoric acid treatment of this BN particle, hydrogen plasma treatment was carried out at 450 degrees C. The same solvent as having used for the film deposition of a resistive layer was made to distribute this BN particle 0.2wt%. moreover, a naphthenic-acid zirconium -- BN particle -- receiving -- 10wt(s)% -- it added. After ****(ing) BN particle by the same approach as the above, the particle which adhered on the gate wiring 204 was removed. Furthermore, the resistive layer 206 was made to fix the particle emitter layer 207 by performing annealing at 350 degrees C among a hydrogen ambient atmosphere.

[0389] The face plate 211 with which the anode electrode layer 212 and the fluorescence layer 213 which consist of ITO were formed was attached through the spacer 208 with a height of 4mm to the obtained electron emission component array, and it installed in the vacuum chamber. The inside of a vacuum chamber was decompressed to 10⁻⁶Torr with the turbo molecular pump. Anode potential was set as 3500V. Each set non-choosing the emitter wiring 202 and the gate wiring 204 to 0V. Bias of the selected emitter wiring 202 and the selected gate wiring 204 was carried out to -15V and +15V, respectively. Consequently, electron emission happened and the luminescent spot was checked on the fluorescence layer 213. Two or more pixels were chosen over the whole viewing area of a display, and brightness was measured on the same conditions. Consequently, dispersion in brightness was settled to less than 3%.

[0390] [Example 29] The preliminary trial was performed in order to use first the porosity film produced from the block copolymer as a separator of a rechargeable lithium-ion battery. the jib which consists of a polyvinylidene fluoride chain and a polymethylmethacrylate chain -- a lock copolymer (weight-average-molecular-weight Mw=79000, Mw/Mn=2.2, a polyvinylidene fluoride weight fraction = 66%) -- a solvent -- dissolving -- a jib -- the 3wt(s)% silica (TOKUSHIRUP, Tokuyama Soda Co., Ltd. make) was added to the lock copolymer. this solution -- casting -- a jib -- the cast film of a lock copolymer was obtained. This cast film was heat-treated at 130 degrees C under the nitrogen air current for 5 hours, and phase separation structure was formed into the cast film. The BAIKONTINYUASU structure of about 40nm of open apertures was formed from TEM observation. While irradiating the electron ray with the acceleration voltage of 2MV, and the dose of 10kGy and decomposing the polymethylmethacrylate phase into this cast film, the polyvinylidene fluoride phase was made to construct a bridge and it gelled. This film was washed in ethyl acetate and the polymethylmethacrylate phase was removed. TEM observation showed that this film was the porosity film which has a continuation hole holding BAIKONTINYUASU structure.

[0391] LiPF₆ anhydride was dissolved in the propylene carbonate-dimethyl carbonate mixed solvent (1:1), and the electrolytic solution of 1M was prepared. After carrying out impregnation of the electrolytic solution to a porosity film with a thickness of about 50 micrometers obtained above, it

pierced in a circle with a diameter of 0.5cm. The cel was constituted from a platinum electrode across both sides of this electrolytic solution impregnation porosity film, and the alternating current impedance was measured on the frequency of 30MHz - 0.05Hz with the room temperature with the impedance gain phase analyzer (Schlumberger Instruments, 1260). Consequently, 25 degrees C showed 4mScm-1 and good ionic conductivity. Moreover, the electrolytic solution was held good at the porosity film, and liquid sagging did not produce it.

[0392] Next, the rechargeable lithium-ion battery was produced as follows. LiCoO₂ was used as positive active material. LiCoO₂ was heated at 300 degrees C under argon atmosphere for 3 hours, and it dried. then, LiCoO₂, conductive carbon black, and the above -- a jib -- the lock copolymer was mixed by the weight ratio 85:10:5, and little DMF was added and kneaded into this mixture. This kneading object was applied and dried to homogeneity on 20 micrometers in thickness, and a 4cmx4.5cm aluminum mesh, and the positive electrode with a thickness of about 50 micrometers was produced. The amount of LiCoO duplexs per unit area of the obtained positive electrode was 17 mg/cm². Positive-active-material capacity was 150 mAh/g.

[0393] The hard carbon (difficulty graphitized carbon) which calcinated furfuryl alcohol resin at 1100 degrees C as a negative-electrode active material was used. Hard carbon was heated at 600 degrees C under argon atmosphere for 3 hours, and it dried. hard carbon, conductive carbon black, and the above -- a jib -- the lock copolymer was mixed by the weight ratio 85:10:5, and little DMF was added and kneaded into this mixture. This kneading object was applied and dried to homogeneity on 20 micrometers in thickness, and a 4cmx4.5cm copper mesh, and the negative electrode with a thickness of about 50 micrometers was produced. The hard carbon weight per unit area of the obtained negative electrode was 7 mg/cm². Negative-electrode active material capacity was 300 mAh/g.

[0394] said jib -- a lock copolymer -- a solvent -- dissolving -- a jib -- the 3wt(s)% silica (TOKUSHIRUP, Tokuyama Soda Co., Ltd. make) was added to the lock copolymer. this solution -- the cast -- carrying out -- a jib -- the cast film of a lock copolymer was obtained. After heat-treating a positive electrode, a negative electrode, and a cast film at 130 degrees C under a nitrogen air current for 5 hours, respectively, the electron ray was irradiated with the acceleration voltage of 2MV, and the dose of 10kGy. After carrying out a laminating to the order of a positive electrode, a cast film, and a negative electrode, the hotpress was carried out, it was stuck by pressure, and the layered product was produced. this layered product -- the inside of ethyl acetate -- washing -- a jib -- the methyl methacrylate phase of a lock copolymer was removed. Vacuum heating of this layered product was carried out at 70 degrees C for 20 hours, it dried, and the cellular structure object was produced. LiPF₆ anhydride was dissolved in the propylene carbonate-dimethyl carbonate mixed solvent (1:1), and the electrolytic solution of 1M was prepared. The cellular structure object was immersed in the electrolytic solution, and impregnation of the electrolytic solution was carried out to the cellular structure object. This cellular structure object was closed under the package and the argon air current with water proof and an airtight aluminum laminate film. The external electrode terminal was prepared in the negative electrode and the positive electrode, respectively, and the rechargeable lithium-ion battery was produced.

[0395] After it carried out constant-current charge of the obtained rechargeable lithium-ion battery by 50microA/cm² and cell voltage amounted to 4.2V, constant-potential charge was carried out. The charging time was taken as the time amount by which superfluous capacity is charged 30% to negative-electrode active material capacity 300 mAg/g. Constant-current discharge was carried out by 50microA/cm² after setting the quiescent time for 30 minutes until cell voltage was set to 2.5V after charge

termination. The quiescent time for 30 minutes was set after discharge termination. Charge-and-discharge actuation was repeated by having made this actuation into 1 cycle, and the cell capacity (negative-electrode conversion capacity mAh/g) and charge-and-discharge effectiveness (%) (discharge capacity to charge capacity comparatively) per 1g of negative-electrode (hard carbon) active materials for every cycle were investigated.

[0396] Although the charge-and-discharge cycle trial was performed up to 500 cycles, it turned out that the big change to a charge-and-discharge curve is not seen, but 80% or more of capacity is held, and it excels in the charge-and-discharge cycle. Moreover, an internal short circuit etc. did not take place at all. Moreover, the outstanding property with the same said of the rechargeable lithium-ion battery which the electron ray was irradiated after having carried out the laminating of a positive electrode, a negative electrode, and the cast film, having carried out the hotpress and considering as a layered product, and also was produced similarly was shown.

[0397] the jib which consists of a [example 30] polyvinylidene fluoride chain and a polymethylmethacrylate chain -- the solution of a lock copolymer (weight-average-molecular-weight $M_w=79000$, $M_w/M_n=2.2$, a polyvinylidene fluoride weight fraction = 66%) was prepared. After carrying out DIP coating of this solution at the fiber of polymethylmethacrylate, it was air-dry at 70 degrees C, and further, it heated for 10 hours, dried at 135 degrees C, under the nitrogen air current, and the film was formed in the front face of a polymethylmethacrylate fiber. While irradiating the electron ray with the acceleration voltage of 2MV, and the dose of 10kGy on the front face of this fiber and decomposing the PMMA phase, the polyvinylidene fluoride phase was made to construct a bridge and it gelled. This fiber was washed in ethyl acetate, PMMA was removed, and the hollow filament was obtained. The obtained hollow filament is 530 micrometers in the bore of 500 micrometers, and outer diameter, and the wall surface had the porous structure holding the phase separation structure of the JIROIDO mold of 40nm of apertures.

[0398] 100 filter modules of 25cm of effective length were produced using the obtained hollow filament, and the silica sol solution with a mean particle diameter of 100nm was filtered. The silica sol was not observed at all in the filtrate.

[0399] the jib which consists of a polyacrylic acid chain and a polymethylmethacrylate chain using a [example 31] extruder -- the pellet of a lock copolymer (weight-average-molecular-weight $M_w=82000$, $M_w/M_n=1.3$, a polyacrylic acid weight fraction = 26%) was prepared. Extrusion molding of this pellet was supplied and carried out to the 1 shaft extruder, and fiber with a diameter of 50 micrometers was produced. After producing the cloth of a plain weave fabric using this fiber, it heat-treated at 135 degrees C under the nitrogen air current for 10 hours. Then, the electron ray was irradiated with the acceleration voltage of 2MV, and the dose of 10kGy, and the PMMA phase was decomposed into this cloth. This cloth was washed in the MIBK-isopropyl alcohol mixed solvent (volume ratio 3:7), and the PMMA phase was removed. When the obtained cloth was observed by SEM, it turned out that it is the aggregate of the fiber bundle of super-thin fiber with a diameter of about 26nm which consists of polyacrylic acid. From this, it is thought that the fiber after the above-mentioned annealing formed cylinder structure.

[0400] the jib which consists of a [example 32] polyacrylic acid chain and a polymethylmethacrylate chain -- cloth was produced like the example 31 except having used the lock copolymer (weight-average-molecular-weight $M_w=104000$, $M_w/M_n=1.3$, a polyacrylic acid weight fraction = 55%). When the obtained cloth was observed by SEM, it turned out that it is the aggregate of the fiber bundle of thin film

integrated circuit fiber with a thickness of 67nm it is thin from polyacrylic acid. From this, it is thought that the fiber after annealing formed lamella structure.

[0401] the jib which consists of a [example 33] polyacrylic acid chain and a polymethylmethacrylate chain -- cloth was produced like the example 31 except having used the lock copolymer (weight-average-molecular-weight $M_w=42000$, $M_w/M_n=1.3$, a polyacrylic acid weight fraction = 65%). When TEM observation of the obtained cloth was carried out, it turned out that it is porosity fiber which consists of continuation pore of 16nm of average apertures which consists of polyacrylic acid. From this, it is thought that the fiber after annealing formed BAIKONTINYUASU structure.

[0402] a [example 34] 2 % of the weight jib -- after dissolving the lock copolymer (molecular weight: polystyrene =65000, polymethyl-methacrylate =13200, $M_w/M_n=1.04$) in propylene glycol monoethyl ether acetate (PGMEA) and filtering this solution, the spin coat was carried out by 2500rpm on the SiO substrate of the diameter of 3 inch. The substrate was heated for 90 seconds at 110 degrees C, and the solvent was made to evaporate. Then, the substrate was put into oven, and annealing was continuously performed at 135 degrees C by 210 degrees C into nitrogen-gas-atmosphere mind for 10 hours for 10 minutes. Consequently, the micro phase separation film of sea island structure with an island with a diameter of 17nm was formed.

[0403] Reactive ion etching (RIE) was performed to this sample on condition that CF_4 , 0.01torr, progressive wave 150W, and reflected wave 30W. On this etching condition, PMMA is etched selectively and the substrate which exposed as a mask the pattern of PS which remained further is etched. The 15nm CoPtCr thin film was deposited on the sample after etching by the usual sputtering method. The sample which deposited the CoPtCr thin film was dipped into the cellosolve system solvent, ultrasonic cleaning was performed, and the lift off of the polystyrene which remained, and the CoCrPt film on it was carried out. The front face of the sample after a lift off was observed with the scanning electron microscope. Consequently, the structure where the CoPtCr magnetic particle of the diameter of about 17nm existed in a glass substrate base material was observed.

[0404] In order to use this sample as a high density magnetic-recording medium, 10nm C was deposited as a protective coat by the spatter, tape BANISSHU was performed, the abnormality projection was removed, and, therefore, lubricant was applied humid. When the magnetic properties of this sample were measured, it turned out that it has the vertical magnetic anisotropy of coercive force 2kOe.

[0405] moreover, the approach of an example 2 -- following -- a jib -- the magnetic-recording medium was produced by the same approach as the above except having performed patterning of a lock copolymer. Consequently, the magnetic-recording medium which has a property equivalent to the above was obtained.

[0406] furthermore, the approach of an example 4 -- following -- the pattern transferring method -- using -- a jib -- the magnetic-recording medium was produced by the same approach as the above except having performed patterning of a lock copolymer. Since the depth of the hole formed by this approach was as deep as 30nm, the magnetic-recording medium with coercive force higher than the above-mentioned magnetic-recording medium was obtained.

[0407] [Example 35] First, polystyrene (molecular weight: 6300)-PMMA (molecular weight: 13000) and the block copolymer of $M_w/M_n=1.04$ were melted in propylene-glycol-monomethyl-ether acetate (PGMEA), and the solution was produced. The spin coat of this solution was carried out, and it was applied on the 2.5 inches glass substrate by about 10nm thickness. After having put the applied glass substrate into the thermostat, annealing at 150 degrees C for 24 hours and annealing at 120 more degrees

C for 2 hours, it returned to the room temperature. The front face of the glass substrate sample after annealing was observed with the scanning electron microscope. Consequently, having structure which carried out phase separation to a spherical island with an average diameter of 17nm arranged at intervals of [of 30nm] the average and the sea which encloses it was checked.

[0408] Reactive-ion-etching (RIE) processing using CF₄ was performed. Consequently, only the part of the island of a block copolymer was etched. Thickness measurement showed that the selection ratio between the seas and the islands to RIE using CF₄ was sea:island =1:4.

[0409] The 15nm CoPtCr thin film was deposited on the sample after etching by the usual sputtering method. The sample which deposited the CoPtCr thin film was dipped into the cellosolve system solvent, ultrasonic cleaning was performed, and the lift off of the polystyrene which remained, and the CoCrPt film on it was carried out. The front face of the sample after a lift off was observed with the scanning electron microscope. Consequently, the structure where the CoPtCr magnetic particle of the diameter of about 15nm existed in a glass substrate base material was checked.

[0410] In order to use this sample as a high density magnetic-recording medium, 10nm C was deposited as a protective coat by the spatter, tape BANISSHU was performed, the abnormality projection was removed, and, therefore, lubricant was applied humid. When the magnetic properties of this sample were measured, it turned out that it has the vertical magnetic anisotropy of coercive force 2kOe.

[0411] The aluminum layer of 500nm of thickness was formed on the [example 36] silicon wafer, patterning of this was carried out using the resist for semi-conductors (OE8R-800), and two electrodes which left 5 micrometers were formed. The SiO film was formed, flattening was carried out by the CMP method, and the electrode section was exposed. After carrying out 20nm laminating of the aluminum besides, 5nm laminating of the SiO was carried out. Again, patterning was carried out so that it might become an electrode using the resist for semi-conductors (OE8R-800), RIE was applied slightly, and the electrode section was exposed.

[0412] a jib -- the solution which dissolved the lock copolymer (molecular weight: polystyrene =146700, polymethylmethacrylate =70700, Mw/Mn=1.11) in PGMEA 2% of the weight -- 3000rpm -- a spin coat -- carrying out -- a hot plate top -- setting -- 120 degrees C -- a jib with a thickness of 45nm -- the lock copolymer thin film was produced.

[0413] It annealed at 230 degrees C in nitrogen-gas-atmosphere mind for 40 hours, impressing the electrical potential difference of 10V to an electrode. during this period -- the jib of polystyrene and polymethylmethacrylate -- a lock copolymer starts micro phase separation and a cylinder phase carries out orientation vertically to an electrode. After cooling to 80 degrees C over 2 hours, it cooled naturally to the room temperature.

[0414] Next, 0.01torr(s) and 30sccm were performed by CF₄, and reactive ion etching was performed for 180 seconds by progressive wave 150W. Consequently, polymethylmethacrylate was etched selectively and lower aluminum was also etched further. Consequently, the electrode of Kushigata which has spacing of about 50nm in inter-electrode [of 5 micrometer spacing] was formed.

[0415] On the [example 37] silicon wafer, aluminum was vapor-deposited and the thin film of 10nm thickness was formed. a jib -- the solution which dissolved the lock copolymer (molecular weight: polystyrene =322400, polymethylmethacrylate =142000, Mw/Mn=1.11) in toluene 10% of the weight -- 3000rpm -- a spin coat -- carrying out -- a hot plate top -- setting -- 120 degrees C -- a jib with a thickness of 500nm -- the lock copolymer thin film was produced. This thin film was dried for 14 days at 60 degrees C in the vacuum. further -- a jib -- on the lock copolymer thin film, aluminum was vapor-

deposited and the thin film of 10nm thickness was formed.

[0416] Annealing was performed at 210 degrees C into nitrogen-gas-atmosphere mind for 40 hours, impressing the electrical potential difference of 1V between this two-layer aluminum. during this period -- the jib of polystyrene and polymethylmethacrylate -- a lock copolymer starts micro phase separation and a cylinder phase carries out orientation vertically to an electrode. After cooling to 80 degrees C over 2 hours, it cooled naturally to the room temperature.

[0417] Next, 0.01torr(s) and 30sccm were performed by CF₄, and reactive ion etching was performed for 600 seconds by progressive wave 150W. Consequently, polymethylmethacrylate was etched selectively, it ran through lower aluminum further and even the substrate was etched. Ashing was performed with oxygen and the polymer which remains was removed. The trench with a diameter [of 100nm] and a depth of about 1 micrometer was able to be opened in the substrate at the maximum.

[0418] The [example 38] Pyrex (trademark) glass substrate was defecated, and the front face was damaged by plasma treatment. On this glass substrate, gold was vapor-deposited and the thin film of 100nm thickness was formed. the jib which consists of a polystyrene chain and a polymethylmethacrylate chain -- the solution which dissolved the lock copolymer (weight-average-molecular-weight Mw=37000, Mw/Mn=1.3, a polymethylmethacrylate chain weight fraction = 26%) in toluene 10% of the weight -- a spin coat -- carrying out -- a hot plate top -- setting -- 120 degrees C -- drying -- a jib with a thickness of 500nm -- the lock copolymer thin film was produced. This thin film was dried for 14 days at 60 degrees C in the vacuum. further -- a jib -- on the lock copolymer thin film, aluminum was vapor-deposited and the thin film of 50nm thickness was formed.

[0419] Annealing was performed at 210 degrees C into nitrogen-gas-atmosphere mind for 40 hours, impressing the electrical potential difference of 1V between this gold film and the aluminum film. during this period -- the jib of polystyrene and polymethylmethacrylate -- a lock copolymer starts micro phase separation and the cylinder phase of polymethylmethacrylate carries out orientation vertically to an electrode. After cooling to 80 degrees C over 2 hours, it cooled naturally to the room temperature.

[0420] Next, it was immersed in the hydrochloric-acid water solution, the surface vacuum-plating-of-aluminium film was removed, and the electron ray was irradiated. It washed after electron beam irradiation in the mixed solvent which mixed the cast film by the volume ratio 3:7 of MIBK and isopropyl alcohol, and the polymer film was porosity-ized. When electron microscope observation of this porosity polymer film was carried out, it turned out that even a gold film reaches at right angles to a substrate, and the hole with a diameter of about 10nm is formed. The controlled potential electrolysis of this porous membrane was carried out in the golden plating bath, and gold was deposited in the breakthrough. After electrocasting, when ashing was carried out with oxygen and the porosity polymer layer was removed, the golden fiber with a diameter of about 8nm carried out orientation at right angles to a substrate the shape of Mt. Tsurugi on the gold film, and the structure which carried out the a large number array was acquired. When iridium was electroformed similarly, the same Mt. Tsurugi structure as gold was acquired.

[0421] Next, the field emission ability of this Mt. Tsurugi structure was investigated. Using the ITO substrate which produced the aluminum₂O₃ red fluorescent substance which doped europium for the gold film with which the Mt. Tsurugi structure of iridium with a diameter of 8nm was formed as a cathode electrode and an opposite anode electrode, the cel with an inter-electrode spacing of 30 micrometers was produced, and it drove by 300V in the vacuum (1x10⁻⁶Torr). Consequently, it turned out that good field emission happens, red luminescence is observed, and this Mt. Tsurugi structure

operates as an emitter of a cold emission display.

[0422] Furthermore, the FED panel was produced using the emitter of this Mt. Tsurugi structure. Although the same approach as an example 27 was adopted at this time, the Mt. Tsurugi structure of iridium was formed as mentioned above instead of forming the Spindt mold emitter on an insulating layer by EB vacuum evaporation. The face plate with which the anode electrode layer and fluorescence layer which consist of ITO through a spacer with a height of 4mm like an example 28 were formed was attached to the obtained electron emission component array, it left the exhaust hole for reduced pressure, and the seal of the perimeter was carried out. After decompressing the inside of a component panel to 10⁻⁶Torr with the turbo molecular pump, the exhaust hole was stopped and OFF produced the FED panel. Since this FED panel was driven, anode potential was set as 3500V, each of non-choosing emitter wiring and gate wiring was set to 0V, and bias of selected emitter wiring and selected gate wiring was carried out to -15V and +15V, respectively. Consequently, electron emission happened and the luminescent spot was checked on the fluorescence layer. Two or more pixels were chosen over the whole viewing area of a display, and brightness was measured on the same conditions. Consequently, dispersion in brightness was settled to less than 3%.

[0423] On [example 39] copper foil, gold was vapor-deposited and the thin film of 100nm thickness was formed. the jib which consists of a polystyrene chain and a polymethylmethacrylate chain -- the solution which dissolved the lock copolymer (weight-average-molecular-weight $M_w=370000$, $M_w/M_n=1.2$, a polymethylmethacrylate chain weight fraction = 26%) in toluene 10% of the weight -- the cast -- carrying out -- air-dry -- further -- the inside of a vacuum -- setting -- 60 degrees C -- 8 hours -- drying -- a jib with a thickness of 30 micrometers -- the lock copolymer film was formed. On this cast film, aluminum was vapor-deposited and the thin film of 50nm thickness was formed.

[0424] Annealing was performed at 210 degrees C into nitrogen-gas-atmosphere mind for 40 hours, impressing the electrical potential difference of 60V between this gold film and the aluminum film. during this period -- the jib of polystyrene and polymethylmethacrylate -- a lock copolymer starts micro phase separation and the cylinder phase of polymethylmethacrylate carries out orientation vertically to an electrode. After cooling to 80 degrees C over 2 hours, it cooled naturally to the room temperature.

[0425] Next, it was immersed in the hydrochloric-acid water solution, the surface vacuum-plating-of-aluminium film was removed, and the electron ray was irradiated. It washed after electron beam irradiation in the mixed solvent which mixed the cast film by the volume ratio 3:7 of MIBK and isopropyl alcohol, and the polymer film was porosity-ized. When electron microscope observation of this porosity polymer film was carried out, it turned out that it is formed until a hole with a diameter of about 120nm reaches a gold film at right angles to a substrate. It carried out the controlled potential electrolysis in the $\text{Bi}^{3+}/\text{HTeO}_2^+$ bath which carried out the nitrogen purge of this porous membrane, having used a platinum mesh as the counter electrode, and bismuth telluride was deposited in the breakthrough. After electrocasting, when the porosity polymer layer was removed, the bismuth telluride fiber comparable as the diameter of a cylinder carried out orientation at right angles to a substrate the shape of Mt. Tsurugi on the gold film, and the structure which carried out the a large number array was acquired. This bismuth telluride fiber can be used for an efficient thermoelectric element etc.

[0426] the jib which becomes a [example 40] aluminium wire from a polystyrene chain and a polymethylmethacrylate chain with a DIP coating method -- the lock copolymer (weight-average-molecular-weight $M_w=82000$, $M_w/M_n=1.3$, polystyrene chain weight fraction = 26%) solution was applied. It was air-dry at 70 degrees C after spreading. 100nm of aluminum was vapor-deposited on the

coating front face after desiccation. Annealing was performed at 200 degrees C into nitrogen-gas-atmosphere and after vacuum evaporation for 40 hours, impressing the electrical potential difference of 30V between an aluminium wire and the vacuum-plating-of-aluminium film. During this period -- the jib of polystyrene and polymethylmethacrylate -- a block copolymer starts micro phase separation and a cylinder phase carries out orientation vertically to an electrode. After cooling to 80 degrees C over 2 hours, it cooled naturally to the room temperature. After heat-treatment, it was immersed in the hydrochloric-acid water solution, and the surface vacuum-plating-of-aluminium film was removed. The 150kGy exposure of the electron ray was carried out after removing the surface vacuum-plating-of-aluminium film. It was washed after electron beam irradiation in the mixed solvent which mixed the cast film by the volume ratio 3:7 of MIBK and isopropyl alcohol, and the polymer film was porosity-ized. This was immersed in the hydrochloric-acid water solution, dissolution clearance of the aluminium wire of the heart was carried out, and the hollow filament filter was obtained. The obtained hollow filament was 530 micrometers in the bore of 500 micrometers, and outer diameter, and the wall surface was the porous structure which imprinted the phase separation structure of the cylinder mold of about 27nm of apertures. It turned out that it is the configuration where cylinder-like pore is the breakthrough which carried out orientation perpendicularly to the wall surface, and it was suitable for the filter.

[0427] When the mini module (25cm of effective length) which consists of 100 was produced using the obtained hollow filament filter, it operated good as a filter.

[0428] the jib which consists of a [example 41] polyacrylic acid chain and a polymethylmethacrylate chain -- after pelletizing a block copolymer (weight-average-molecular-weight $M_w=82000$, $M_w/M_n=1.3$, a polyacrylic acid weight fraction = 26%) with an extruder, it extruded from the T die and the film with a thickness of about 100 micrometers was produced. This film was heat-treated at 135 degrees C under the nitrogen air current for 10 hours. The 150kGy exposure of the electron ray was carried out after heat-treatment. It was washed after electron beam irradiation in the mixed solvent mixed by the volume ratio 3:7 of MIBK and isopropyl alcohol. From SEM and TEM, it was observed that the nonwoven fabric-like flat-surface raw material with which the fiber bundle of super-thin fiber with a diameter of 26nm became entangled is formed. This flat-surface raw material was able to show the outstanding flexibility, and was able to use it good also as a precision filter.

[0429] the jib of [example 42] 1 and 2-polybutadiene and polymethylmethacrylate -- a block copolymer ($M_w=281000$, 1, 2-polybutadiene weight fraction = 32%, $M_w/M_n=1.05$) -- 2% of the weight of 3, 3', 4, and 4' -- the cyclohexanone solution which mixed - tetrapod (t-butyl par oxycarbonyl) benzophenone was prepared. This solution was applied to the glass plate using the applicator, and the sheet with a thickness of 20 micrometers was produced. This sheet was heat-treated at 135 degrees C under the nitrogen air current for 2 hours. The electron ray was irradiated with the acceleration voltage of 2MV, and the dose of 200kGy at this sheet. After 24-hour washing and a methanol washed this sheet by ethyl lactate for 1 hour, and the porosity sheet was obtained. The obtained porosity sheet had the porous structure by which the BAIKONTINYUASU phase separation structure which consists of a cylinder phase of polybutadiene with a diameter of about 50nm which branched highly in the shape of a three-dimensions mesh was imprinted.

[0430] The Pori (2-BUROMO ethyl) silsesquioxane solution was sunk into the obtained porosity sheet, ultraviolet rays were irradiated, the process heat-treated at 80 degrees C was repeated 5 times, and it was fully filled up with Pori (2-BUROMO ethyl) silsesquioxane all over the hole of a porosity sheet. The porosity sheet was heat-treated at 450 degrees C by 150 degrees C under the nitrogen air current for 1

hour for 1 hour. Consequently, the silica porous body which has the nano structure imprinted considering the porous structure of a porosity sheet as mold was produced.

[0431] 10% of the weight of 3, 3', and 4 and the mixed liquor which mixed the 4'-tetrakis (t-butyl par oxycarbonyl) benzophenone were prepared to acrylonitrile. This solution was sunk into the silica porous body. Ultraviolet rays were irradiated at the silica porous body, the polymerization of the acrylonitrile was carried out and it was hardened. After heating this structure at 210 degrees C in air for 24 hours, it heat-treated and carbon-ized to 800 degrees C under the nitrogen air current with the programming rate of 210 to 10 degrees C/m. Hydrofluoric acid treatment of the complex of carbon was carried out to this silica, and the silica was made eluted. Consequently, the porosity carbon which has a continuation hole reflecting the mol follow G of 1 and 2-polybutadiene porosity sheet was producible.

[0432] [Example 43]

a jib -- the jib which consists of a poly cyclohexadiene derivative polymer chain (Pori (cis- - 5, the 6-bis (pivaloyloxy)-2-cyclohexene -1, 4-IRUEN)) and a polyethylene oxide (PEO) chain by the anionic polymerization method in the example of ***** of a lock copolymer -- the lock copolymer was compounded.

[0433] n-butyl lithium was used as a reaction initiator. n[after drying ethylene oxide through the column of calcium hydride]-butyl lithium -- small quantity -- in addition -- since -- what was distilled was used. The tetrahydrofuran (THF) of a solvent used metallic sodium as the drying agent, and distilled it twice under the argon air current. The application-of-pressure reactor by the proof-pressure glass company was used as polymerization equipment. During the reaction, it considered as the argon atmosphere of four atmospheric pressures, and careful attention was paid so that the open air might not go into the interior of a system.

[0434] After putting in SHISU 5, the 6-screw (PIBARO yloxy) -1, and 3-cyclohexadiene in a reaction container, THF was distilled and it introduced directly in the reaction container. The inside of a reaction container was made into argon atmosphere, and at -80 degrees C, the heptane solution of n-butyl lithium was added and it stirred for one week. Then, the ethylene oxide of the specified quantity was introduced and it stirred further. The reaction container was opened, after adding the 2-propanol of 2mL(s) containing a small amount of hydrochloric acid and stopping a reaction. After condensing reaction mixture 3 times, it was dropped into sufficient quantity of the petroleum ether, and the polymer was reprecipitated. after carrying out a polymer a ** exception, a vacuum drying is carried out at a room temperature -- making -- a jib -- the lock copolymer was obtained.

[0435] The unit of Mw=65000 and polyethylene oxide was Mw=13200 and the unit of Pori (cis- - 5, the 6-bis(pivaloyloxy)-2-cyclohexene -1, 4-IRUEN) was Mw/Mn=1.5.

[0436] pattern formation profit ***** -- a jib -- a lock copolymer -- as a radical generating agent -- 3, 3', 4, and 4' -- after dissolving in the methylene chloride 2% of the weight and filtering the mixture which added - tetrakis (t-butyl par oxycarbonyl) benzophenone 5% of the weight, on the 3 inch quartz-glass substrate, the spin coat was carried out by 2500rpm, and the pattern formation film was formed. The substrate was heated for 90 seconds at 110 degrees C, and the solvent was distilled off. Then, the substrate was put into oven, and in nitrogen-gas-atmosphere mind, it heat-treated at 200 degrees C by 150 degrees C, and heat-treated [for 5 hours] at 350 degrees C by 300 degrees C for 30 minutes for 5 hours for 5 hours. When the substrate front face after heat-treatment was observed by AFM, it turned out that the hole with a diameter of about 12nm is formed all over the pattern formation film.

[0437] To this sample, reactive ion etching was performed on condition that CF4 gas, 0.01torr,

progressive wave 150W, and reflected wave 30W, and the substrate was etched. Then, reactive ion etching was performed on condition that O₂ gas, 0.01torr, progressive wave 150W, and reflected wave 30W, and the residue of the pattern formation film was removed. On this condition, ashing only of the organic substance can be carried out efficiently. Consequently, it was mostly formed at equal intervals all over the quartz-glass substrate by the diameter of 12nm, and the consistency square [of whose holes with a depth of 25nm / 1] is about 2000 per mu m.

[0438] The 15nm CoPtCr thin film was deposited by sputtering all over this quartz-glass substrate. After depositing 10nm carbon as a protective coat by sputtering on a CoPtCr thin film, tape BANISSHU was performed, the abnormality projection was removed, lubricant was applied, and the high density magnetic-recording medium was produced. The vertical magnetic anisotropies of this medium were 2kOe(s).

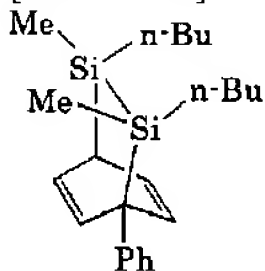
[0439] [Example 44]

a jib -- the jib which consists of a poly butyl methylsilane chain and a polyethylene oxide chain by the living anionic polymerization method in the example of ***** of a lock copolymer -- the lock copolymer was compounded.

[0440] mask TOJISHIREN and ethylene oxide which are shown in the following chemical formula as a monomer -- using -- as an initiator -- sec-butyl lithium -- using -- the inside of THF, and the reaction temperature of -78 degrees C -- a monomer -- sequential addition -- carrying out -- a jib -- the lock copolymer was compounded. a jib -- poly butyl methylsilane was [65000 and the polyethylene oxide of the molecular weight of each block which constitutes a lock copolymer] 13200. Moreover, molecular weight distribution (Mw/Mn) were 1.1.

[0441]

[Formula 18]



[0442] The spin coat of the polyamide acid solution (Semicofine SP[by Toray Industries, Inc.]- thing which diluted 341 with the N-methyl-2-pyrrolidone) was carried out on the 3 inches silicon wafer of pattern formation. Then, the sample was heated by a unit of 1 hour under the nitrogen air current in order (150 degrees C, 250 degrees C, and 350 degrees C), and the pattern transfer film which consists of polyimide with a thickness of 30nm was formed.

[0443] the compound jib -- after dissolving in THF 2% of the weight and filtering a lock copolymer, on the pattern transfer film which consists of polyimide, the spin coat was carried out by 2500rpm, and the pattern formation film was formed. The sample was heated for 90 seconds at 110 degrees C, and the solvent was distilled off. Then, the sample was paid to oven and it heat-treated at 150 degrees C in nitrogen-gas-atmosphere mind for 5 hours. Next, ultraviolet rays were irradiated from the low-pressure mercury lamp into air at the sample. The sample was again paid to oven, and in nitrogen-gas-atmosphere mind, it heat-treated at 200 degrees C by 150 degrees C, and heat-treated [for 1 hour] at 350 degrees C by 300 degrees C for 30 minutes for 5 hours for 5 hours. When the substrate front face was observed by

AFM, it turned out that the hole with a diameter of about 13nm is carrying out opening all over the pattern formation film.

[0444] Reactive ion etching was performed to this sample on condition that O₂ gas, 0.01torr, progressive wave 150W, and reflected wave 30W. Consequently, it formed mostly square [of holes with a diameter / of 13nm /, and a depth of 30nm with a comparatively good aspect ratio / 1] at equal intervals by the consistency of about 2000 per μm all over the polyimide film on a silicon wafer (pattern transfer film). RIE was performed by having used this polyimide porous membrane as the mask on condition that CF₄, 0.01torr, progressive wave 150W, and reflected wave 30W, and the silicon wafer was etched. Then, ashing was performed on condition that O₂, 0.01torr, progressive wave 150W, and reflected wave 30W, and the polyimide film which remained was etched. Consequently, the high hole of an aspect ratio with a diameter [of 14nm] and a depth of 70nm was mostly formed at equal intervals by the consistency of about 2000 pieces all over the silicon wafer.

[0445] as mentioned above, the jib which consists of a poly butyl methylsilane chain and a polyethylene oxide chain -- it turned out that a porous mask can be formed from a lock copolymer, the high dot pattern of an aspect ratio can be formed in the polyimide film which is pattern transfer film, and a substrate substrate can be processed further good.

[0446] [Example 45]

a jib -- the jib which consists of a polyethylene oxide (PEO) chain and a poly dimethylsiloxane (PDMSO) chain by the living anionic polymerization method in the example of ***** of a lock copolymer -- the lock copolymer (PEO-b-PDMSO) was compounded.

[0447] The polymerization of the hexamethyl cyclotrisiloxane was carried out using polyethylene oxide macromere as a reaction initiator. The tetrahydrofuran (THF) of a solvent used metallic sodium as the drying agent, and distilled it twice under the argon air current. It has an OH radical at the piece end, the other end is capped by the methoxy group, and polyethylene oxide was freeze-dried from the benzene solution just before the activity. The application-of-pressure reactor by the proof-pressure glass company was used as polymerization equipment. During the reaction, it considered as the argon atmosphere of four atmospheric pressures, and careful attention was paid so that the open air might not go into the interior of a system.

[0448] The solution which dissolved polyethylene oxide for the argon in dehydration benzene into the reaction container with the sink was put in, and it freeze-dried over 5 hours under the vacuum. THF was distilled under the vacuum and it introduced directly in the reaction container. Again, by making the inside of a reaction container into argon atmosphere, n-butyl lithium was added at 0 degree C, and after stirring at 30 degrees C for 1 hour, the polymerization was stirred and carried out, adding hexamethyl cyclotrisiloxane at 25 degrees C. Molecular weight was measured for the reaction solution by the little draw and GPC. Based on the measured molecular weight, it calculated and added so that the molecular weight of a request of hexamethyl cyclotrisiloxane might be obtained. These activities of a series of were done under argon application of pressure, and careful attention was paid so that the open air might not mix. It checked that desired molecular weight had been obtained by GPC, and the reaction container was opened, after adding trimethylchlorosilane and stopping a reaction. After condensing reaction mixture 3 times, it was dropped into sufficient quantity of the petroleum ether, and the polymer was reprecipitated. after carrying out a polymer a ** exception, a vacuum drying is carried out at a room temperature -- making -- a jib -- the lock copolymer was obtained.

[0449] Mw(s) of 65000 and a poly dimethylsiloxane block of Mw of a polyethylene oxide block were

62000 and $M_w/M_n=1.20$.

[0450] The spin coat of the polyamide acid solution (Semicofine SP[by Toray Industries, Inc.]- thing which diluted 341 with the N-methyl-2-pyrrolidone (NMP)) was carried out on the 3 inches silicon wafer of pattern formation. The pattern transfer film which heats this sample by a unit of 1 hour under a nitrogen air current in order (150 degrees C, 250 degrees C, and 350 degrees C), and consists of polyimide with a thickness of 30nm was formed.

[0451] the compound jib -- lock copolymer and 1, 3, 5, 7, 9, 11, and 13-heptacyclo pentyl-15-vinyl pentacyclo [-- 9. -- 5.1. -- it dissolved in THF 2% of the weight, and the mixture which mixed azobisisobutyronitril with 13, 9.15, 15.17, and 13] OKUTA siloxane (Vinyl-POSS) by the weight ratio 1:1:0.05 was filtered. The spin coat of this solution was carried out by 2500rpm on the pattern transfer film which consists of polyimide, and the pattern formation film was formed. The sample was heated for 90 seconds at 60 degrees C, and the solvent was distilled off. The sample was heat-treated at 80 degrees C in nitrogen-gas-atmosphere mind for 5 hours. Then, the pattern formation film was exposed to the hydrochloric-acid steam. Next, in nitrogen-gas-atmosphere mind, it heat-treated at 250 degrees C by 200 degrees C, and the sample was heat-treated [for 1 hour] at 350 degrees C by 300 degrees C for 30 minutes for 1 hour for 1 hour. When the sample front face was observed by AFM, it turned out that the hole with a diameter of about 15nm is carrying out opening all over the pattern formation film.

[0452] Reactive ion etching was performed to this sample on condition that O₂ gas, 0.01torr, progressive wave 150W, and reflected wave 30W. Consequently, the hole with a diameter [of 15nm] and a depth of 30nm with a comparatively good aspect ratio was mostly formed at equal intervals all over the polyimide film on a silicon wafer (pattern transfer film). RIE was performed by having used this polyimide porous membrane as the mask on condition that CF₄, 0.01torr, progressive wave 150W, and reflected wave 30W, and the silicon wafer was etched. Then, ashing of the polyimide film which remained was again carried out on condition that O₂, 0.01torr, progressive wave 150W, and reflected wave 30W. Consequently, the high hole of an aspect ratio with a diameter [of 14nm] and a depth of 70nm was mostly formed at equal intervals all over the silicon wafer.

[0453] [Example 46]

the jib of the polyethylene oxide and poly dimethylsiloxane which were compounded in the pattern formation example 45 -- it dissolved in NMP 2% of the weight, and the mixture which mixed the polyamide acid compounded from a lock copolymer, and biphenyl tetracarboxylic dianhydride and p-phenylene diamine by the weight ratio 1:1 was filtered. The spin coat of this solution was carried out by 2500rpm on the 3 inch silicon wafer, and the pattern formation film was formed. After heating the sample for 90 seconds at 60 degrees C and distilling off a solvent, it heat-treated at 80 degrees C in nitrogen-gas-atmosphere mind for 5 hours. Then, the pattern formation film was exposed to the hydrochloric-acid steam. Next, in nitrogen-gas-atmosphere mind, it heat-treated at 250 degrees C by 200 degrees C, and the sample was heat-treated [for 1 hour] at 350 degrees C by 300 degrees C for 30 minutes for 1 hour for 1 hour. As a result of observing a sample front face by AFM, it turned out that the hole with a diameter of about 15nm is formed all over the pattern formation film.

[0454] RIE was performed by having used this porous membrane as the mask on condition that CF₄, 0.01torr, progressive wave 150W, and reflected wave 30W, and the silicon wafer was etched. Then, ashing of the polymer which remained on condition that O₂, 0.01torr, progressive wave 150W, and reflected wave 30W was carried out. Consequently, the hole with a diameter [of 14nm] and a depth of 5nm was mostly formed at equal intervals all over the silicon wafer.

[0455] [Example 47]

a jib -- in the example of ***** of a lock copolymer, the triblock copolymer (PAN-PEO-PAN) which consists of a polyethylene oxide (PEO) chain and a polyacrylonitrile (PAN) chain by the living anionic polymerization method was compounded.

[0456] The polymerization of the acrylonitrile was carried out using polyethylene oxide macromere (JISOJIUMU salt of polyethylene oxide) as a reaction initiator. By using lithium hydride aluminum as a desiccating agent, under the argon air current, the tetrahydrofuran and benzene of a solvent were distilled twice and supplied molecular-sieves 4A in it. After washing the acrylonitrile of a monomer in order of saturation NaHSO₃ water solution, the saturation NaCl water solution which contained NaOH 1%, and a saturation NaCl water solution, it used the calcium chloride as the drying agent, carried out vacuum distillation, further, used calcium hydride as the drying agent, carried out vacuum distillation under the argon air current, and supplied molecular-sieves 4A in it. Among THF, sodium naphthalene made metallic sodium react to naphthalene, and was prepared. Crown ether (dicyclohexyl-18-crown -6) dissolved in benzene, after freeze-drying from a benzene solution. Polyethylene oxide has an OH radical in both ends, and freeze-dried it from the benzene solution just before the activity. The application-of-pressure reactor by the proof-pressure glass company was used as polymerization equipment. During the reaction, it considered as the argon atmosphere of four atmospheric pressures, and careful attention was paid so that the open air might not go into the interior of a system.

[0457] The solution which dissolved polyethylene oxide for the argon in dehydration benzene into the reaction container with the sink was put in, and it freeze-dried over 5 hours under the vacuum. Under the vacuum, THF was distilled and it introduced directly in the reaction container. Sodium naphthalene was again added at 0 degree C by having made the reaction container into argon atmosphere, and the benzene solution of crown ether was added and stirred at 30 more degrees C. After 1-hour stirring, at -78 degrees C, acrylonitrile was added, and stirred and carried out the polymerization. Molecular weight was measured for the reaction solution by the little draw and GPC. Based on the measured molecular weight, it calculated and added so that the molecular weight of a request of acrylonitrile might be obtained. These activities of a series of were done under argon application of pressure, and careful attention was paid so that the open air might not mix. It checked that desired molecular weight had been obtained by GPC, and the reaction container was opened, after adding the 2-propanol containing a small amount of hydrochloric acid 2 mLs and stopping a reaction. After condensing reaction mixture 3 times, it was dropped into sufficient quantity of the petroleum ether, and the polymer was reprecipitated. After carrying out a polymer a ** exception, the vacuum drying was carried out at the room temperature, and triblock copolymer was obtained.

[0458] The polyacrylonitrile was Mw=65000, polyethylene oxide was Mw=13200, and it was Mw/Mn=1.40.

[0459] after filtering the 2-% of the weight solution of pattern formation profit ***** PAN-PEO-PAN triblock copolymer, on the 3 inch quartz-glass substrate, the spin coat was carried out by 2500rpm, and the pattern formation film was formed. The sample was heated for 90 seconds at 110 degrees C, and the solvent was distilled off. Then, the sample was paid to oven and it heat-treated at 135 degrees C next by 200 degrees C in nitrogen-gas-atmosphere mind for 10 hours for 10 minutes. Flattening of the film is carried out by heat-treatment at 200 degrees C, and the hysteresis behind a spin coat can be erased. Moreover, micro phase separation advances efficiently by heat-treatment at 135 degrees C. Next, after heat-treating a sample at 200 degrees C in air for 24 hours, it heat-treated at 350 degrees C in nitrogen-

gas-atmosphere mind for 30 minutes. When the substrate front face after heat-treatment was observed by AFM, it turned out that the hole with a diameter of about 12nm is formed all over the pattern formation film.

[0460] To this sample, reactive ion etching was performed on condition that CF₄ gas, 0.01torr, progressive wave 150W, and reflected wave 30W, and the substrate was etched. Then, reactive ion etching was performed on condition that O₂ gas, 0.01torr, progressive wave 150W, and reflected wave 30W, and the residue of the pattern formation film was removed.

[0461] Consequently, it was mostly formed at equal intervals all over the quartz-glass substrate by the diameter of 12nm, and the consistency square [of whose holes with a depth of 20nm / 1] is about 2000 per μm . This substrate can be used for the substrate of a hard disk etc.

[0462] To the PAN-PEO-PAN triblock copolymer compounded in the [example 48] example 47, 10% of the weight of dioctyl phthalate was added as a plasticizer. To the bottom of a nitrogen air current, among air, it was set as the degree at 200 degrees C by 135 degrees C, and the heat treatment conditions for forming the micro phase separation of a block copolymer were set [for 10 minutes] at 350 degrees C under the nitrogen air current by 200 degrees C in 30 minutes for 24 hours for 1 hour. The micro phase separation film was formed like the example 47 except these conditions. It etched by using this micro phase separation film as a mask. Consequently, the pattern of the hole same to a substrate as an example 47 was formed. As mentioned above, heat treatment time amount was able to be shortened by adding a plasticizer.

[0463] After filtering the 2-% of the weight solution of the PAN-PEO-PAN triblock copolymer compounded in the [example 49] example 47, on the 3 inch quartz-glass substrate, the spin coat was carried out by 2500rpm, and the pattern formation film was formed. The sample was heated for 90 seconds at 110 degrees C, and the solvent was distilled off. The sample was paid to oven and it heat-treated at 135 degrees C by 200 degrees C in nitrogen-gas-atmosphere mind for 10 hours for 10 minutes. After heat-treating a sample at 200 degrees C in air for 24 hours, it heat-treated at 350 degrees C in nitrogen-gas-atmosphere mind for 30 minutes. Next, the substrate was etched for 1 minute by fluoric acid. Then, ultrasonic cleaning was performed in the acetone and the polymer which remains was removed.

[0464] Consequently, it was mostly formed at equal intervals all over the quartz-glass substrate by the diameter of 15nm, and the consistency square [of whose holes with a depth of 12nm / 1] is about 2000 per μm . Thus, patterning of a substrate was possible only at wet etching, without using a dry etching process. This substrate can be used for the substrate of a hard disk etc.

[0465] [Example 50]

a jib -- the jib which synthetic one end of a lock copolymer becomes from a polyethylene oxide (PEO) chain and a polyacrylonitrile (PAN) chain by the methoxy group and the approach as the approach shown in the example 47 using the polyethylene oxide of an OH radical that the end of another side is the same -- the lock copolymer (PAN-b-PEO) was compounded. Mw(s) of 10600 and polyethylene oxide of Mw of a polyacrylonitrile block were 35800 and Mw/Mn=1.37.

[0466] The CoPtCr magnetic film was formed on the pattern formation quartz-glass substrate. the jib of the above [top / this / magnetic film] -- micro phase separation of the pattern formation film which consists of a lock copolymer was formed and carried out. Then, wet etching of the CoPtCr magnetic film was carried out like the example 49. Consequently, it was mostly formed at equal intervals all over the quartz-glass substrate by the diameter of 15nm, and the consistency square [of whose magnetic film

structures of the letter of a projection with a height of 12nm / 1] is about 1800 per μm .

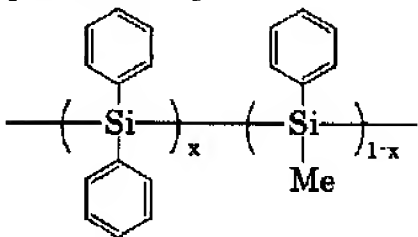
[0467] The spin coat of the polyamide acid solution (Semicofine SP[by Toray Industries, Inc.]- thing which diluted 341 with the N-methyl-2-pyrrolidone) was carried out on the [example 51] quartz substrate. The lower layer pattern transfer film which heats this substrate by a unit of 1 hour under a nitrogen air current in order (150 degrees C, 250 degrees C, and 350 degrees C), and consists of polyimide with a thickness of 500nm was formed. 15nm of aluminum was vapor-deposited on it, and the upper pattern transfer film was formed. The spin coat of the PAN-PEO-PAN triblock copolymer compounded by the approach as an example 47 that it is the same on it was carried out to 80nm in thickness, and the pattern formation film was formed. Mw(s) of 144600 and a polyethylene oxide block of Mw of a polyacrylonitrile block were 70700 and Mw/Mn=1.41. Next, the pattern formation film of the porosity which has micro phase separation structure was produced by the completely same approach as an example 47.

[0468] To this sample, reactive ion etching was performed on condition that CF₄ gas, 0.01torr, progressive wave 150W, and reflected wave 30W, and the phase separation pattern of the pattern formation film was imprinted on the upper pattern transfer film which consists of aluminum. Then, while performing reactive ion etching on condition that O₂ gas, 0.01torr, progressive wave 150W, and reflected wave 30W and removing the residue of the pattern formation film, the lower layer pattern transfer film which consists of polyimide exposed by opening of the upper pattern transfer film was etched. While performing reactive ion etching furthermore on condition that CF₄ gas, 0.01torr, progressive wave 150W, and reflected wave 30W and removing the upper pattern transfer film, the quartz substrate exposed by opening of the lower layer pattern transfer film was etched. Reactive ion etching was again performed on condition that O₂ gas, 0.01torr, progressive wave 150W, and reflected wave 30W, and the lower layer pattern transfer film was removed. Consequently, square [of holes with a dramatically high aspect ratio called the diameter of 110nm and a depth of 1200nm / 1] was formed in the quartz substrate by the consistency of 35 per μm .

[0469] SiO₂ film of 500nm of thickness was formed on the [example 52] silicon wafer. The toluene solution of the polysilane shown with the following chemical formula on SiO₂ film, and the pattern transfer film of polysilane of 100nm of thickness was produced. [applied and] On the polysilane pattern transfer film, 0.5wt(s)% 3 and 5-G tert-butyl-4-hydroxytoluene was added as an anti-oxidant.

[0470]

[Formula 19]



[0471] the polyacrylonitrile (Mw=12000)-polyethylene oxide (Mw=28000) compounded by the approach as an example 50 that it is the same on the pattern transfer film which consists of polysilane -- a jib -- the lock copolymer was applied, and the 40nm pattern formation film was formed. [90 degrees C] [for 2 minutes] The sample was paid to oven and it heat-treated [200 degrees C / for 10 minutes / 135 degrees C] at 350 degrees C in nitrogen-gas-atmosphere mind by 200 degrees C in air next in nitrogen-gas-atmosphere mind for 30 minutes for 24 hours for 10 hours.

[0472] The polysilane film was etched by using this pattern formation film as a mask on condition that HBr quantity-of-gas-flow 50sccm, degree of vacuum 80mTorr, and excitation power 200W.

Consequently, the pattern was able to be imprinted on the polysilane film. Besides, the pattern formation film remains in the section, and it turned out that the pattern formation film has resistance sufficient as a mask. Next, SiO₂ film was etched by using a polysilane film pattern as a mask on condition that C₄F₈ quantity-of-gas-flow 50sccm, CO quantity-of-gas-flow 10sccm, Ar quantity-of-gas-flow 100sccm, O₂ quantity-of-gas-flow 3sccm, degree of vacuum 10mTorr, and excitation power 200W. The etching resistance of the polysilane film is enough and was able to imprint the pattern good on SiO₂ film. The remaining polysilane film was able to exfoliate easily with the organic alkali water solution or the rare fluoric acid solution.

[0473] In addition, when the same actuation as the above was performed without adding 3 and 5-G tert-butyl-4-hydroxytoluene on the polysilane pattern transfer film, the etch selectivity of the pattern formation film and the polysilane pattern transfer film fell 30%.

[0474] [Example 53] The golden electrode of 50nm of thickness was vapor-deposited on the 10 inches quartz-glass substrate, the SiO two-layer of 100nm of thickness was formed on this, and aluminum of 50nm of thickness was vapor-deposited on this.

[0475] a jib -- the lock copolymer (polyacrylonitrile: Mw=127700, polyethylene oxide:Mw=1103000, Mw/Mn=1.30) and the polyacrylonitrile (Mw=45000, Mw/Mn=1.37) were mixed by the weight ratio 21:79. It dissolved in the acetonitrile 5% of the weight, this mixture was filtered, and the solution was prepared. The spin coat of this solution was carried out on the quartz-glass substrate, it dried at 110 degrees C, and the pattern formation film of 970nm of thickness was formed.

[0476] The sample was paid to oven, it heat-treated [200 degrees C / for 10 minutes / 135 degrees C] at 350 degrees C in nitrogen-gas-atmosphere mind by 200 degrees C in air next in nitrogen-gas-atmosphere mind for 30 minutes for 24 hours for 10 hours, and the pattern formation film was porosity-ized.

[0477] Wet etching of this sample was carried out by the hydrochloric-acid water solution, then fluoric acid, and the phase separation pattern of a pattern formation layer was imprinted to an aluminum layer and SiO two-layer. Then, ashing was performed by O₂ Usher and the residue of a pattern formation layer was removed.

[0478] Consequently, the hole with a diameter of 840nm was formed in an aluminum layer and SiO two-layer by the consistency of about 23000 per 300micrometerx100micrometer unit area. Distribution of the diameter of a hole was dramatically equal to less than **10%. This is considered to be because for the block copolymer to which molecular weight was equal to have been used. Moreover, since the island of a block copolymer existed in the sea of a homopolymer, the location of a hole was formed somewhat at random. For this reason, if this sample is used for the porosity gate electrode of the field emission display (FED) of 3 electrode structures, it will be expected that the interference fringe resulting from the regularity of an electrode does not occur. Therefore, the approach of this example is applicable suitable for manufacture of the porosity gate electrode of FED.

[0479] the jib of the [example 54] example 53 -- into the mixture of a lock copolymer and a polyacrylonitrile homopolymer, 10% of the weight of dioctyl phthalate was added as a plasticizer. To the bottom of a nitrogen air current, among air, it was set as the degree at 200 degrees C by 135 degrees C, and the heat treatment conditions for forming micro phase separation were set [for 10 minutes] at 350 degrees C under the nitrogen air current by 200 degrees C in 30 minutes for 24 hours for 1 hour. The micro phase separation film was formed like the example 53 except these conditions. It etched by

using this micro phase separation film as a mask. Consequently, the pattern of the hole same to a substrate as an example 53 was formed. As mentioned above, heat treatment time amount was able to be shortened by adding a plasticizer.

[0480] Sputtering of the gold was carried out to the front face of a [example 55] copper plate. a gold film top -- a jib -- 10%PGMEA solution of a lock copolymer (polymethylphenylsilane Mw=135000, PMMA: Mw=61000, Mw/Mn=1.10) was applied, and within the desiccator, it applied for nine days and dried. The thickness of the formed film was 0.2mm. The vacuum drying of this film was carried out for three days. The super-thin film was cut down from this film, and it observed with the transmission electron microscope. Consequently, having the BAIKONTINYUASU structure of a three dimension where both the polysilane phase and the PMMA phase continued was checked.

[0481] It set at 150 degrees C, the electron ray was further set under the argon air current at 200 degrees C in air for 12 hours for 2 hours, after irradiating this sample with the dose of 150kG(ies), and it heat-treated at 500 degrees C for 1 hour. When transmission electron microscope (TEM) observation was carried out, the PMMA phase was lost and the structure which the polysilane phase followed in the shape of sponge was observed. This structure is almost equivalent to the original three-dimension BAIKONTINYUASU structure, and the regular continuation hole was formed with nanometer order.

[0482] Electrolytic copper plating was performed having used the saturated calomel electrode as the reference electrode for the copper plate with which this porous membrane was formed by having used an operation pole and other copper plates into the counter electrode. Electrolytic voltage was set as -0.1V vs S C E, using a saturation copper-sulfate water solution as an electrolytic solution. Consequently, the nano composite film with which it filled up with copper all over the hole of porous membrane was producible.

[0483] a [example 56] polysilane-polyethylene oxide system -- a jib -- mask TOJISHIREN and ethylene oxide were used as a synthetic monomer of a lock copolymer. sec-butyl lithium was used as an initiator. the jib which carries out sequential addition of the monomer with the reaction temperature of -78 degrees C, and consists of a poly butyl methylsilane chain and a polyethylene oxide chain by the living anionic polymerization method among THF -- the lock copolymer was compounded. a jib -- Mw of a lock copolymer was [Mw of 14500 and a polyethylene oxide unit of Mw of 70500, Mw/Mn=1.2, and a polysilane unit] 56000.

[0484] The spin coat of the polyamide acid solution (Semicofine SP[by Toray Industries, Inc.]- thing which diluted 341 with the N-methyl-2-pyrrolidone) was carried out on the quartz substrate. This substrate was heated by a unit of 1 hour under the nitrogen air current in order (150 degrees C, 250 degrees C, and 350 degrees C), and the polyimide film (pattern transfer film) was formed. the jib compounded above on this polyimide film -- the solution of a lock copolymer was applied and the pattern formation film was formed. Ultraviolet rays were irradiated from the high-pressure mercury lamp at the pattern formation film, and the polysilane chain was photooxidized. In air, in nitrogen-gas-atmosphere mind, it heat-treated at 200 degrees C for 2 hours, and this sample was heat-treated at 350 degrees C by 250 degrees C for 30 minutes for 2 hours, and was porosity-ized at 150 degrees C for 2 hours. Reactive ion etching was performed by using this porous membrane as a mask on condition that O2 gas, 0.01torr, progressive wave 150W, and reflected wave 30W. The etching resistance of the polysilane film photooxidized at this time is enough, and was able to imprint the pattern good on the polyimide film. Furthermore, the substrate was etched by using the polyimide film as a mask. Consequently, it was mostly formed at equal intervals all over the substrate by the diameter of 14nm,

and the consistency square [of whose holes with a depth of 10nm / 1] is about 2400 per μm .
 [0485] the jib same with having used in the [example 57] example 43 -- it dissolved in the methylene chloride 1% of the weight, and the lock copolymer was filtered. In this solution, 1% of tetrabutylammonium hexa chloro PURACHINETO (IV) of polymer weight was added. The cast of this solution was carried out on the SiO substrate, and the pattern formation film with a thickness of 20nm was produced. This sample was heated for 90 seconds at 110 degrees C, and the solvent was distilled off. Then, the sample was paid to oven, and in nitrogen-gas-atmosphere mind, it heat-treated at 200 degrees C by 150 degrees C, and heat-treated [for 5 hours] at 350 degrees C by 300 degrees C for 30 minutes for 5 hours for 5 hours.

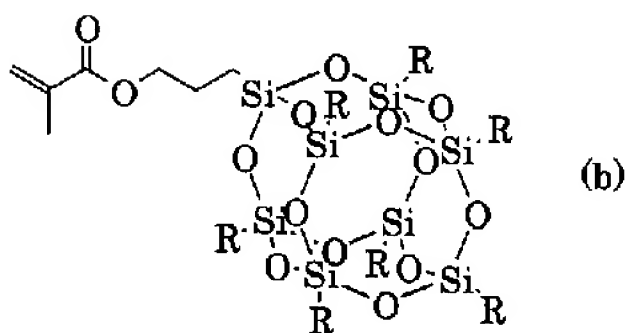
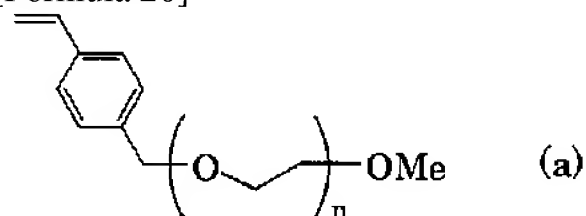
[0486] To this sample, reactive ion etching was performed on condition that CF_4 , 0.01torr, progressive wave 150W, and reflected wave 30W, and the SiO substrate was etched. Consequently, it was mostly formed at equal intervals all over the substrate by the diameter of 12nm, and the consistency square [of whose holes with a depth of 25nm / 1] is about 2000 per μm . Furthermore, the platinum particle was carrying out deposition to this hole. By using this platinum as a nucleus and growing up a magnetic film, the magnetic-recording medium for hard disks was producible.

[0487] [Example 58]

the styrene end polyethylene oxide macromere (a) ($M_w=14100$, $M_w/M_n=1.04$) shown in the synthetic following chemical formula of a graft copolymer, and a poly silsesquioxane derivative monomer (b) -- (-- here, R added azobisisobutironitoriru to the THF mixed solution of hexyl group) as a radical initiator, under argon atmosphere, was heated for 60 hours and compounded 60 degrees C of graft copolymers by radical copolymerization. M_w of a graft copolymer was [M_w of 16400 and a polyethylene oxide macromere unit of M_w of 101000, $M_w/M_n=2.1$, and a poly silsesquioxane derivative unit] 84600.

[0488]

[Formula 20]



[0489] This graft polymer was dissolved in ethyl lactate 2% of the weight, and the pattern formation film was formed by applying on a substrate and seasoning naturally. This sample was heated for 90

seconds at 110 degrees C, and the solvent was distilled off. This sample was heat-treated at 350 degrees C by 200 degrees C for 5 hours for 1 hour, and the pattern formation film was porosity-ized. To this sample, reactive ion etching was performed on condition that CF₄, 0.01torr, progressive wave 150W, and reflected wave 30W, and the substrate was etched. Consequently, much projections with a diameter [of 18nm] and a height of 10nm were formed on the substrate.

[0490] 10%NMP solution of a [example 59] block copolymer (polyacrylonitrile Mw=137000, polypropylene oxide Mw=32000, Mw/Mn=1.45) was put into the Teflon petri dish, and under an argon air current and within the desiccator, it applied for nine days and dried. The thickness of the formed film was 0.2mm. The vacuum drying of this film was carried out for three days. The super-thin film was cut down from this film, and it observed with the transmission electron microscope. Consequently, having the cylinder structure where the cylinder-like polypropylene oxide phase was formed into the matrix of a polyacrylonitrile phase was checked.

[0491] The electron ray was irradiated with the dose of 20kG(ies) at this sample. In air, it set at 150 degrees C, and this sample was further set under the argon air current at 200 degrees C for 12 hours for 2 hours, and was heat-treated at 1200 degrees C by 500 degrees C for 1 hour for 1 hour. When TEM observation of this sample was carried out, it turned out that the honeycomb-like porosity carbon holding the cylinder structure of about 20nm of empty apertures is formed. This porosity carbon can be used good as a carbon electrode.

[0492] moreover, polyacrylonitrile Mw=69000, polypropylene oxide Mw=14000, and the polyacrylonitrile-propyleneoxy of Mw/Mn=1.42 -- a blunder -- the block copolymer was used and also porosity carbon was produced like the above. In this case, the diameter of a hole of porosity carbon was about 9nm.

[0493] [an example 60] -- a jib -- 10%NMP solution of a lock copolymer (polyacrylonitrile Mw=137000, polypropylene oxide Mw=62000, Mw/Mn=1.45) was put into the Teflon petri dish, and within the desiccator, it applied for nine days and dried. The thickness of the formed film was 10 micrometers. The vacuum drying of this film was carried out for three days. The super-thin film was cut down from this film, and it observed with the transmission electron microscope. Consequently, having the BAIKONTINYUASU structure of a three dimension where both the polyacrylonitrile phase and the polypropylene oxide phase continued was checked.

[0494] The electron ray was irradiated with the dose of 20kG(ies) at this sample. In air, it set at 150 degrees C, and this sample was further set under the argon air current at 200 degrees C for 12 hours for 2 hours, and was heat-treated at 1200 degrees C by 500 degrees C for 1 hour for 1 hour. It turned out that the porosity carbon holding BAIKONTINYUASU structure is formed of TEM observation. This porosity carbon can be used good as a carbon electrode.

[0495] [an example 61] -- a jib -- 10% solution of the lock copolymer A (polyacrylonitrile Mw=68000, polypropylene oxide Mw=32000, Mw/Mn=1.45) was put into the Teflon petri dish, and within the desiccator, it applied for nine days, dried, and the film was produced. a jib -- chloroplatinic acid and ruthenium chloride were added in the lock copolymer A solution (Pt:Ru=1:1). the same -- a jib -- 10% solution of the lock copolymer B (polyacrylonitrile Mw=137000, polypropylene oxide Mw=62000, Mw/Mn=1.45) was put into the Teflon petri dish, and the film which was covered for nine days and which was dried within the desiccator was produced. Each thickness of the produced film was 10 micrometers. The vacuum drying of these films was carried out for three days. The super-thin film was cut down from these films, and it observed with the transmission electron microscope. Consequently, having the micro

phase separation structure with which the polyacrylonitrile phase and the polypropylene oxide phase became entangled mutually for any film was checked. a jib -- the lock copolymer A film was processed with formalin, and Pt and Ru particle were made to generate

[0496] After applying a polyamide acid solution (Semicofine SP[by Toray Industries, Inc.]- thing which diluted 341 with the N-methyl-2-pyrrolidone) on a silicon wafer using an applicator, the wafer was put in into a lot of quick pure water so that a solvent might not evaporate, and it was immersed for 5 hours. After carrying out the vacuum drying of the film at 50 degrees C for 8 hours, the vacuum drying was further carried out at 170 degrees C for 8 hours. Next, the film was heat-treated by a unit of 1 hour in nitrogen-gas-atmosphere mind at 200 degrees C, 250 degrees C, 300 degrees C, and 350 degrees C, and the three-dimensions porosity polyimide film of about 0.5 micrometers of average sky apertures was obtained.

[0497] a jib -- the lock copolymer A film and a jib -- the laminating of the lock copolymer B film and the porosity polyimide film was carried out, and they were stuck by pressure. In air, it set at 150 degrees C, and this cascade screen was further set under the argon air current at 200 degrees C for 12 hours for 2 hours, and was heat-treated at 1200 degrees C by 500 degrees C for 1 hour for 1 hour. When TEM observation of the cross section of a sample was carried out, the porosity carbon cascade screen of three layers whose diameters of a hole are about 20nm, 40nm, and 0.1-0.5 micrometers, respectively was formed.

[0498] on the other hand -- a jib -- the lock copolymer B (polyacrylonitrile Mw=137000, polypropylene oxide Mw=62000, Mw/Mn=1.45) -- a jib -- the colloidal solution containing Pt particle with a mean particle diameter of 5nm which made the lock copolymer B generate as a condensation inhibitor was mixed, and the cast film of 10 micrometers of thickness was formed. this jib -- Pt particle was segregating to the interface of the micro phase separation structure of the lock copolymer B film. It set at 150 degrees C and this film was further set under the argon air current at 200 degrees C in air for 12 hours for 2 hours, it heat-treated at 1200 degrees C by 500 degrees C for 1 hour for 1 hour, and Pt distribution porosity carbon film was produced.

[0499] After producing the electrolyte membrane which consists of Nafion 117 (Du Pont make) with a thickness of 50 micrometers on the porous layer of 20nm of diameters of a hole among the porosity carbon cascade screens of three layers used as a methanol fuel electrode, the thin direct methanol mold fuel cell cel of 0.1mm in thickness was produced by carrying out the laminating of the Pt distribution porous membrane used as an air pole. When a methanol and air were supplied to this cel and it operated at 60 degrees C, the continuous generation of electrical energy was checked.

[0500] Furfuryl alcohol 3.4g and 1.1g of hydrochloric acids were dissolved in 29g of water as a [example 62] surface active agent as a precursor of polyoxyethylene (23) lauryl ether (Wako Pure Chem industrial company make) 3.5g, glycerol 0.2g, and thermosetting resin. After adding isooctane 33g in this water solution and stirring violently in it, it was made to react for one month at 60 degrees C. After filtering reaction mixture and carrying out precipitate a ** exception, the vacuum drying of the precipitate was rinsed and carried out, and 1.0g black carbon precursor powder was obtained. This powder was continuously calcinated at 500 degrees C under the nitrogen air current by 200 degrees C in air for 1 hour for 2 hours, and the 0.4g carbon structure was obtained.

[0501] The SEM photograph of the carbon structure is shown in drawing 11 and drawing 12 . As shown in drawing, it turned out that it has the complex structure where the carbon structure has circular structure on a front face spherically [the whole].

[0502] Reaction and baking were performed like the above except having added 0.2g of 20wt% solution of hydrochloric acid of a titanium trichloride in the above-mentioned water solution. In this case, the 0.8g carbon structure was obtained. Thus, yield improved by having added the titanium trichloride.

[0503] [Example 63]

the jib which consists of composition 1, 2-polybutadiene chain, and the polyethylene oxide chain of a block copolymer -- the lock copolymer was compounded by the living polymerization method. 1 and 2-polybutadiene chain was $M_w=65000$, the polyethylene oxide chain was $M_w=13200$, and it was $M_w/M_n=1.1$.

[0504] pattern formation profit ***** -- a jib -- a lock copolymer -- 3% of the weight of 3, 3', 4, and 4' -- the 2-% of the weight solution of the mixture which added - tetrakis (t-butyl par oxycarbonyl) benzophenone was filtered. The spin coat of this solution was carried out by 2500rpm on the 3 inch quartz-glass substrate, and the pattern formation film was formed. The sample was paid to oven and it heat-treated at 2 hours and 170 degrees by 135 degrees C in nitrogen-gas-atmosphere mind for 1 hour. 1 and 2-polybutadiene chain carries out three-dimensions bridge formation by 170-degree C heat-treatment. Furthermore, the sample was heat-treated for 30 minutes at 170 degrees C in air. When the substrate front face after heat-treatment was observed by AFM, it turned out that the hole with a diameter of about 13nm is formed all over the pattern formation film.

[0505] Reactive ion etching was performed to this sample on condition that CF_4 gas, 0.01torr, progressive wave 150W, and reflected wave 30W. Then, reactive ion etching was performed on condition that O_2 gas, 0.01torr, progressive wave 150W, and reflected wave 30W, and the residue of the pattern formation film was removed.

[0506] Consequently, it was able to form mostly square [of holes with a diameter / of 13nm /, and a depth of 15nm / 1] at equal intervals by the consistency of about 2000 per μm all over the quartz-glass substrate. The 15nm CoPtCr thin film was deposited by sputtering all over this substrate. After depositing 10nm carbon as a protective coat by sputtering on a CoPtCr thin film, tape BANISSHU was performed, the abnormality projection was removed, lubricant was applied, and the high density magnetic-recording medium was produced. The vertical magnetic anisotropies of this medium were 1.8kOe(s).

[0507] [Example 64]

the same jib as having used in the pattern formation example 63 -- a lock copolymer -- 3% of the weight of 3, 3', 4, and 4' -- the 2-% of the weight solution of the mixture which added - tetrakis (t-butyl par oxycarbonyl) benzophenone was filtered. The spin coat of this solution was carried out by 2500rpm on the 3 inch quartz-glass substrate, and the pattern formation film was formed. The sample was paid to oven and it heat-treated at 170 degrees C by 135 degrees C in nitrogen-gas-atmosphere mind for 1 hour for 2 hours. A polybutadiene chain carries out three-dimensions bridge formation by 170-degree C heat-treatment. Furthermore, the sample was heat-treated for 30 minutes at 170 degrees C in air. When the substrate front face after heat-treatment was observed by AFM, it turned out that the hole with a diameter of about 13nm is formed all over the pattern formation film.

[0508] Reactive ion etching was performed to this sample on condition that CF_4 gas, 0.01torr, progressive wave 150W, and reflected wave 30W. Hydrofluoric acid treatment was further carried out after etching. After being immersed in the tin(II) chloride solution (what added concentrated-sulfuric-acid 1.0 mL/L to 2 1.0g [of $SnCl_2(s)$]/L 37%) for 20 seconds, pure water washed this sample. Then, after being immersed in the palladium-chloride solution (what added concentrated-hydrochloric-acid 0.1

mL/L to PdCl₂ 0.1 g/L 37%) for 20 seconds, pure water washed this sample. As mentioned above, actuation in which a substrate was immersed in a tin(II) chloride solution and a palladium-chloride solution was repeated several times.

[0509] Consequently, the structure mostly located in a line at equal intervals by the consistency square [of whose palladium of the shape of a dot with a diameter of about 10nm / 1] is about 2000 per μm all over a quartz-glass substrate was acquired. The 15nm CoPtCr thin film was deposited by sputtering all over this substrate. After depositing 10nm carbon as a protective coat by sputtering on a CoPtCr thin film, tape BANISSHU was performed, the abnormality projection was removed, lubricant was applied, and the high density magnetic-recording medium was produced.

[0510] The palladium of the shape of an above dot can be used also as a mask or a dot-like electrode.

[0511] [Example 65] The polyethylene oxide (weight-average-molecular-weight $M_w=20000$), p phenylenediamine, and pyromellitic acid anhydride which carried out end processing by 3 and 5-diamino benzoate were made to react, and the polyamide acid which has a polyethylene oxide chain as a graft chain was compounded. The weight ratio of the polyamide acid section and the polyethylene oxide section was set to 1:2. The bis(4-maleimide phenyl) methane 1 weight section was added to the compound polyamide acid 30 weight section, and it considered as N-methyl pyrrolidinone solution. This solution was applied to the glass plate using the applicator, and the sheet with a thickness of 10 micrometers was produced. This sheet was heat-treated at 150 degrees C, 250 degrees C, and 350 degrees C under the nitrogen air current for 1 hour each, and the porosity sheet was obtained. The obtained porosity sheet had the porous structure by which the BAIKONTINYUASU phase separation structure which consists of a cylinder phase of the polyimide which branched highly in the shape of a three-dimensions mesh was imprinted.

[0512] The Pori (2-BUROMO ethyl) silsesquioxane solution was sunk into the obtained polyimide porosity sheet, ultraviolet rays were irradiated, the process heat-treated at 80 degrees C was repeated 5 times, and it was fully filled up with Pori (2-BUROMO ethyl) silsesquioxane all over the hole of a porosity sheet. Oxygen ashing of the porosity sheet was carried out on condition that 1torr by 800W. Consequently, the silica porous body which is imprinted considering the porous structure of a polyimide porosity sheet as mold, and has nano structure was produced.

[0513] 10% of the weight of 3, 3', and 4 and the mixed liquor which mixed the 4'-tetrakis (t-butyl par oxycarbonyl) benzophenone were prepared to acrylonitrile. This solution was sunk into the silica porous body. Ultraviolet rays were irradiated at the silica porous body, the polymerization of the acrylonitrile was carried out and it was hardened. After heating this structure at 210 degrees C in air for 24 hours, it heat-treated and carbon-ized to 800 degrees C under the nitrogen air current with the programming rate of 210 to 10 degrees C/m. Hydrofluoric acid treatment of the complex of carbon was carried out to this silica, and the silica was made eluted. Consequently, the porosity carbon which has a continuation hole reflecting the mol follow G of a polyimide porosity sheet was produced.

[0514] The block copolymer of PS of the [example 66] molecular weight 65000 and PMMA of molecular weight 13000 and the platinum particle covered with PMMA were prepared. 1% of the weight of the PMMA coat platinum particle was added to the block copolymer. The obtained mixture was dissolved in ethylcellosolve acetate and 10% of the weight of the solution was prepared.

[0515] The spin coat of this solution was carried out by 2500rpm on the SiO substrate of the diameter of 3 inch. This substrate was heated for 90 seconds at 110 degrees C, and the solvent was made to evaporate. This substrate was put into oven and it annealed at 135 degrees C continuously for 10

minutes by 210 degrees C in nitrogen-gas-atmosphere mind for 10 hours. As a result of observing the front face of a SiO substrate in the phase mode of an atomic force microscope, being formed into the sea whose island of PMMA with a diameter of about 17nm is PS was checked.

[0516] To this sample, RIE was performed on condition that CF₄, 0.01torr, progressive wave 150W, and reflected wave 30W, PMMA was etched selectively, and the substrate which exposed as a mask the pattern of PS which remained further was etched. To this sample, ashing was performed on condition that O₂, 0.01torr, progressive wave 150W, and reflected wave 30W, and the mask which consists of PS was removed.

[0517] It was observed by SEM and AFM that the hole with a diameter of about 20nm is mostly formed at equal intervals all over the SiO substrate of the diameter of 3 inch. Moreover, it was observed that the platinum particle is condensing at the core of a hole.

[0518] The block copolymer of the polystyrene of the [example 67] molecular weight 26000 and Pori (2-vinylpyridine) of molecular weight 5600, the platinum particle covered with Pori (2-vinylpyridine), and the platinum particle covered with polymethyl acrylate were prepared. Two sorts of polymer coat platinum particles were added by a unit of 1% of the weight to the block copolymer. The obtained mixture was dissolved in the jig lime and 10% of the weight of the solution was prepared.

[0519] The spin coat of this solution was carried out by 2500rpm on the SiO substrate of the diameter of 3 inch. This substrate was heated for 90 seconds at 110 degrees C, and the solvent was made to evaporate. This substrate was put into oven and it annealed at 135 degrees C continuously for 10 minutes by 210 degrees C in nitrogen-gas-atmosphere mind for 10 hours.

[0520] To this sample, whole surface ashing was performed on condition that O₂, 0.01torr, progressive wave 150W, and reflected wave 30W, and block polymer was removed. Consequently, only the platinum particle remained on the substrate.

[0521] It was observed that a platinum particle with a particle size of about 4nm forms about an average of 25nm triangular grid, and is distributing all over a substrate by SEM and AFM.

[0522] After carrying out sputter etching of the substrate front face lightly for 1 minute by 100W, the spatter of the CoPt was carried out under the pressure of 2Pa, platinum was used as the seed, and the magnetic layer with a thickness of 20nm was grown up. It was 13kOe as a result of searching for the coercive force of a magnetic layer from a hysteresis curve.

[0523] The magnetic layer was grown up like the glass substrate which the metal particle is distributing for a comparison. The coercive force of this magnetic layer was 5kOe(s).

[0524] The platinum particle covered with the block copolymer which consists of PS of molecular weight 4800 and Pori (2-vinylpyridine) of molecular weight 4300 instead of the platinum particle covered with Pori (2-vinylpyridine) of the [example 68] example 67 was used. The block-copolymer coat platinum particle was added 1% of the weight to the block copolymer used in the example 67. The obtained mixture was dissolved in ethylcellosolve acetate and 10% of the weight of the solution was prepared.

[0525] The spin coat of this solution was carried out by 2500rpm on the SiO substrate of the diameter of 3 inch. This substrate was heated for 90 seconds at 110 degrees C, and the solvent was made to evaporate. This substrate was put into oven and it annealed at 135 degrees C continuously by 210 degrees C in nitrogen-gas-atmosphere mind for 10 hours for 4 hours.

[0526] When observed in the phase mode of an atomic force microscope, it was formed into the sea whose island in Pori (2-vinylpyridine) with a diameter of about 17nm is PS, and it was observed that the

metal particle is carrying out localization to the interface of an island and the sea.

[0527] To this sample, RIE was performed on condition that CF₄, 0.01torr, progressive wave 150W, and reflected wave 30W, Pori (2-vinylpyridine) was etched selectively, and the substrate which exposed as a mask the pattern of PS which remained further was etched. To this sample, ashing was performed on condition that O₂, 0.01torr, progressive wave 150W, and reflected wave 30W, and the mask which consists of PS was removed.

[0528] It was observed that the hole with a diameter of about 20nm is mostly formed at equal intervals all over the SiO substrate of the diameter of 3 inch of SEM and AFM. Moreover, it was observed that the platinum particle is unevenly distributed in the edge of a hole.

[0529] Other methods of manufacturing the field emission display (FED) component shown in [example 69] drawing 9 are explained. an example 27 -- the same -- an insulating-substrate 101 top -- a cathode -- a conductor 102 -- forming -- this cathode -- some conductors 102 are etched. a cathode -- a conductor 102 -- a wrap -- like, a resistive layer 103 is formed, patterning of this resistive layer 103 is carried out, and two or more terminal area 103A is formed. a cathode -- a conductor 102 and a resistive layer 103 -- a wrap -- like -- an insulating layer 104 -- forming -- an insulating-layer 104 top -- the gate -- a conductor 105 is formed.

[0530] Next, patterning of the resist is carried out and the intersection of gate wiring and emitter wiring is protected. the gate -- PS-PMMA used in the example 66 on the conductor 105 -- a jib -- after carrying out the spin coat of the solution of the mixture of a lock copolymer and a PMMA coat platinum particle and drying, annealing is performed and the micro phase separation film is formed. the pattern of PS which performed RIE using CF₄ gas, etched PMMA of the micro phase separation film selectively to this micro phase separation film, and remained further -- a mask -- carrying out -- the gate -- a conductor 105 is etched and a pattern is imprinted. Then, ashing is performed by O₂ Usher and the organic substance which remained is removed. in this way, the gate -- the opening 106 of a large number with a diameter of about 840nm is formed in a conductor 105. By RIE using the gas of the wet etching or the CHF₃ grade using buffered fluoric acid (BHF) etc., it removes until a resistive layer 103 exposes the insulating layer 104 of opening 106. Consequently, it was checked that the platinum particle is carrying out deposition to the bottom of opening 106.

[0531] Subsequently, stratum disjunctum is formed by carrying out the slanting vacuum evaporatio of the aluminum using electron beam (EB) vacuum deposition. With EB vacuum deposition, on stratum disjunctum, the forward vacuum evaporatio of the molybdenum is carried out perpendicularly, molybdenum is deposited in the shape of a cone in opening 106, and an emitter 107 is formed. Then, exfoliation liquid, such as phosphoric acid, removes stratum disjunctum, and a FED component is manufactured.

[0532] The block copolymer of Pori (2-vinylpyridine) of the [example 70] molecular weight 83000 and Pori (methyl acrylate) of molecular weight 78000, the platinum particle covered with Pori (2-vinylpyridine), and the platinum particle covered with polymethyl acrylate were prepared. Two sorts of polymer coat platinum particles were added by a unit of 1% of the weight to the block copolymer. This mixture was dissolved in THF and 10% of the weight of the solution was prepared. This solution was put into the Teflon sheet petri dish, and the solvent was evaporated for ten days. Furthermore, it dried for three days at 60 degrees C in the vacuum, and the 1st film of 0.2mm thickness was obtained.

[0533] The platinum particle covered with Pori (2-vinylpyridine) of molecular weight 143000 and Pori (2-vinylpyridine) was prepared. 1% of the weight of the polymer coat platinum particle was added to the

homopolymer. This mixture was dissolved in THF and 10% of the weight of the solution was prepared. This solution was put into the Teflon sheet petri dish, and the solvent was evaporated for ten days. Furthermore, it dried for three days at 60 degrees C in the vacuum, and the 2nd film of 0.05mm thickness was obtained.

[0534] The platinum particle covered with the polymethyl acrylate of molecular weight 160000 and polymethyl acrylate was prepared. 1% of the weight of the polymer coat platinum particle was added to the homopolymer. This mixture was dissolved in THF and 10% of the weight of the solution was prepared. This solution was put into the Teflon sheet petri dish, and the solvent was evaporated for ten days. Furthermore, it dried for three days at 60 degrees C in the vacuum, and the 3rd film of 0.05mm thickness was obtained.

[0535] The 2nd film, 1st film, and 3rd film were piled up, and it annealed at 160 degrees C in nitrogen-gas-atmosphere mind for 40 hours. It was observed by TEM that lamella structure is formed in the 1st film. It annealed at 240 more degrees C for 10 hours. When again observed by TEM, the polymer was calcinated and platinum had become a continuum. Aluminum was vapor-deposited to the upper and lower sides of this structure, and the electrode was formed in them. This structure was cut off to 1cmx1cm, and the capacitor was produced.

[0536] The block copolymer of the polystyrene of the [example 71] molecular weight 35000 and the polyethylene oxide of molecular weight 70000 and the platinum particle covered with this block copolymer were prepared. 1% of the weight of the polymer coat platinum particle was added to the block copolymer. This mixture was dissolved in THF and 10% of the weight of the solution was prepared. This solution was put into the Teflon (trademark) sheet petri dish, and the solvent was evaporated for ten days. Furthermore, it dried for three days at 60 degrees C in the vacuum, and the film of 0.05mm thickness was obtained. This film was annealed at 140 degrees C in nitrogen-gas-atmosphere mind for 40 hours. It was observed by TEM that cylinder structure is formed in the film. It annealed at 240 more degrees C for 10 hours. When the film was again observed by TEM, as shown in drawing 13, many holes 62 were formed into the polymer 61, and many platinum particles 63 had adhered to the facing-hole 62 wall. This thin film was used as a cathode catalyst bed of a fuel cell.

[0537] The polystyrene of molecular weight 35000, the polyethylene oxide of molecular weight 70000, the block copolymer, and the ruthenium particle covered with this block copolymer were prepared. 1% of the weight of the polymer coat ruthenium particle was added to the block copolymer. This mixture was dissolved in THF and 10% of the weight of the solution was prepared. This solution was put into the Teflon sheet petri dish, and the solvent was evaporated for ten days. It was made to dry for three days at 60 degrees C in a vacuum furthermore, and the film of 0.05mm thickness was obtained. This film was annealed at 140 degrees C in nitrogen-gas-atmosphere mind for 40 hours. In the meantime, it was checked by TEM observation that cylinder structure has appeared on the film. It annealed at 240 degrees C for 10 hours. When TEM observation of the film was carried out again, as shown in drawing 13, many holes were formed, and many ruthenium particles had adhered to the wall of a hole. This thin film was used as an anode catalyst bed of a fuel cell.

[0538] The direct methanol fuel cell shown in drawing 7 was produced. The electrolyte membrane 16 which consists of a proton conductor was inserted between the anode catalyst bed 11 and the cathode catalyst bed 14. The porous fuel evaporation layer 12 and the porous fuel osmosis layer 13 were prepared in the anode catalyst bed 11 side. The water retention gas channel 14 was formed in the cathode catalyst bed 14 side.

[0539] The direct methanol fuel cell shown in drawing 7 was produced using the cathode catalyst bed by which the platinum catalyst was embedded at the membranous matrix for the comparison, and the anode catalyst bed by which the ruthenium catalyst was embedded at the membranous matrix.

[0540] As compared with the fuel cell of the example of a comparison, as for the fuel cell of this example, generation efficiency rose more than twice.

[0541]

[Effect of the Invention] As explained above, according to this invention, the ingredient and approach of forming the pattern of nanometer order with remarkable regularity can be offered. Furthermore, the approach that a magnetic-recording medium, the gate electrode of a field emission display, and the separator of an electrochemistry cel can be manufactured simple can be offered using such an ingredient. The magnetic-recording medium in which high density record is possible can be offered without following, for example, making a magnetic-substance crystal grain child's particle size small beyond the need.

[Translation done.]